THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Anne-Thérèse CONZE

Première thèse

Interactions de chaînes réactionnelles dans la combustion de haute température du méthane

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 07 DEC. 1966 *devant la Commission d'Examen*

MM. les professeurs LAFFITTE ..... *Président*

PANNETIER ..... } *Examinateurs*

JAMES ..... }

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Anne-Thérèse CONZE

Première thèse

Interactions de chaînes réactionnelles dans la combustion de haute température du méthane

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le *devant la Commission d'Examen*

MM. les professeurs LAFFITTE ..... *Président*

PANNETIER ..... } *Examinateurs*

JAMES ..... }

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PROFESSEURS

DOYEN M. ZAMANSKY

PRENANT	T Anatomie et histologie comparée	PISOT	T Technique mathématique de la physique	RIGAUDY	T Chimie SPCN
GRASSE	T Evolution des êtres organisés			COLLONGUES	Chimie CPEM
PREVOST	T Chimie organique	ROCH	T Géologie	DUBERT	Biochimie
WYART	T Minéralogie et cristallographie	SCHATZMANN	T Astrophysique	NOZIERES	Physique générale
TEISSIER	T Zoologie	TERMIER	T Géologie générale	CADIOT	Chimie organique
AUGER	T Physique quantique et relativité	ZAMANSKY	T Mathématiques générales	IVANOFF	Océanographie physique
MONNIER	T Physiologie générale	LENNUIER	T Physique M.G.P.	FRANCOIS	Zoologie
PIVETEAU	T Paléontologie	ROUTHIER	T Géologie appliquée	TALBOT	Génie chimique
ROCARD	T Physique E.N.S.	Mme TONNELAT	T Physique théorique	Mme NOUGAREDE	Botanique
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.	BRUHAT	T Mathématique MPC
LAFFITTE	T Chimie générale	SOUCHAY	T Chimie générale	FOURNET	Electricité générale
N ...	T Géométrie supérieure	AIGRAIN	T Electrotechnique	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique
COULOMB	T Physique du globe	BRUSSET	T Chimie systématique	FURON	T Géologie SPCN
Mlle COUSIN	T Biologie animale SPCN	LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	Mme GANS	T Génétique
CHRETIEN	T Chimie minérale			GENEVES	Biologie végétale CPEM
BOCQUET	T Zoologie	Mme CHAIX	T Chimie biologique	HUPE	T Pétrographie
KASTLER	T Physique E.N.S.	Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM	HOLLANDE	T Biologie générale
EPHRUSSI	T Génétique	PANNETIER	T Chimie générale I	LIONS	T Analyse numérique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM Recherches physiques	BRUN	T Mécanique des fluides I	MAITTE	T Chimie organique
LUCAS R.		Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	NICOLAS	Géologie appliquée
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	PANIGEL	Biologie générale
MORAND	T Physique enseignement	BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	RAVIER	T Pétrographie
SOLEILLET	T Physique CPEM	COTTE	T Physique électricité	MOREL F.	T Physiologie comparée
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
		LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.	ROUBINE	Electronique E.S.E.
DRACH	T Zoologie	OLMER	T Energétique générale	SILBER	T Chimie CPEM
QUENEY	T Météorologie et dynamique de l'atmosphère	GAUTHIER	T Mécanique appliquée	UEBERSFELD	T Electronique
		BARCHEWITZ	T Chimie physique	YVON	T Théories physiques
GALLIEN	T Embryologie	BROSSEL	T Physique atomique	HERVE	T Mathématiques
EICHHORN	T Botanique	BUSER	T Physiologie comparée	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN	CAMUS	T Physiologie végétale	BALKANSKI	Physique M.P.C.
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie	LE CORRE	T Electricité
THELLIER	T Physique du globe	POSSOMPES	T Zoologie	NATAF	T Physique nucléaire et radio-activité
PONCIN	T Mécanique générale	PULLMANN	T Chimie quantique		
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	TEILLAC	T Physique nucléaire et radio-activité	ECHALIER	Biologie animale CPEM
				BARRAUD	T Physique CPEM
QUELET	T Chimie organique	VILLE	T Econométrie	DARS	Géologie structurale et appliquée
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	WILLEMART	T Chimie CPEM		
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	FREYMANN	T Recherches physiques	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
CUVILLIER	T Micropaléontologie	ROLLET	T Chimie minérale	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
JUNG	T Géologie	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN	SIGWALT	T Chimie SPCN
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes	BLAQUIERE	Electronique
				BARUCH	Physique propédeutique
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	ARNOUS	T Physique théorique
VASSY	T Physique de l'atmosphère	LUCAS G.	T Géologie	SLONIMSKI	Génétique
DESTOUCHES	T Théorie physique	ALLARD	T Chimie physique	MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutiques
AMIEL	T Chimie générale	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales	GAUDEMAR	Chimie propédeutique
HOCART	T Minéralogie et cristallographie			BROUSSE	T Mécanique théorique
J.P. MATHIEU	T Physique optique	BRICARD	T Météorologie	ROSCH	T Astronomie
COUTEAUX	T Cytologie	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	GUY	T Physique expérimentale
CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie	M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes	LAZARD	Mathématiques MPC
FELDMANN	T Biologie végétale marine			MOREL P.	Physique MPC
JOST	T Physiologie comparée	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	ARSAC	Programmation
FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques	Mlle QUINTIN	T Electrochimie	LEFEBVRE	Chimie MPC
		MONOD	T Chimie du métabolisme	BOK	Physique propédeutique
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral	DE POSSEL	T Analyse numérique	CHAPEVILLE	Biochimie
CHOUARD	T Physiologie végétale	CHARLOT	T Chimie analytique	BENOIT	Physique CPEM
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	CHATELET	T Chimie CPEM	RIO	Chimie CPEM
BRELOT	T Analyse supérieure	MATTLER	T Physique SPCN	JAUZEIN	Géologie ENS
NORMANT	T Synthèse organique	BOUISSIERES	T Radiochimie	PREVOST G.	Biologie végétale CPEM
BENARD	T Chimie appliquée	Mme COUTURE	T Thermodynamique et mécanique physique	FAVARD P.	Biologie animale CPEM
DUGUE	T Statistique mathématique			Mme CHARNIAUX-COTTON	Evolution des êtres organisés
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	FRANC	T Biologie animale CPEM		
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	SCHNELL	T Botanique tropicale	Mlle FICINI	Chimie CPEM
KIRRMANN	T Théories chimiques	STOLKOWSKI	T Physiologie générale	LEQUEUX	Astronomie
CHADEFAUD	T Botanique	ACHER	T Chimie biologique	COHEN TANNOUDJI	Physique atomique
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	BAUDOIN	T Biologie animale CPEM	TAVERNIER	Physique CPEM
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	BEAUMONT	Biologie animale SPCN	DURAND Michel	Biologie animale SPCN
		BLAMONT	Géophysique ionosphère	PASCAUD	Physiologie
DEVILLERS	T Anatomie et histologie comparées	BOUREAU	T Botanique	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
EHRESMANN	T Topologie algébrique	CURIE D.	Physique MGP	CAGNAC	Physique agrégation
FRANCON	T Physique SPCN	DURAND DELGA	T Géologie	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	HELLER	T Physiologie végétale	KRASNER	T Mathématiques
		TORTRAT	T Calcul des probabilités	BENZECRI	T Statistiques
DODEMENT	T Mathématiques MGP	CAILLEUX	T Géologie SPCN	VINH MAU	Physique M.G.P.
MAGNAN	Physique électricité	DELLOUE	T Physique de l'exosphère	DUQUESNES	Physique CPEM
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	HOUILLON	Biologie animale CPEM	SCHUTZENBERGER	Programmation
Mlle FOURCROY	Biologie végétale SPCN	OLIVIER	Anthropologie	TREMILLON	Chimie MPC
Mme CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et mécanique céleste	SAMUEL	T Mathématiques (ENS Jeunes filles)	FAYARD	Chimie MPC
		THIRY	T Mécanique céleste	BUVET	Chimie CPEM
Mlle VEIL	T Physiologie générale	ABELES	T Physique SPCN	AUTHIER	Physique MPC
LWOFF	T Microbiologie	AMAT	T Thermodynamique	PICINBONO	T Physique CPEM
SIESTRUNCK	T Mécanique physique et expérim.	AUBOIN	T Géologie	BONNEFILLE	Electrotechnique
CABANNES	T Mécanique générale	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radio-activité	Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale
CAIRE	T Géographie physique et géologie dynamique	BOUGIS	Biologie végétale marine Villefranche s/Mer		
COMOLET	Mécanique des fluides			LE SECRETAIRE GENERAL : R. POULLAIN	

FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

PROFESSEURS

MANGENOT G.	T Biologie végétale	BRUNN Jan	T Géologie historique	SCHAEFFER P.	T Microbiologie
JACQUINOT P.	T Optique	JEAN M.	T Physique nucléaire	DE GENNES P.	T Physique des solides
GUINIER A.	T Electricité et physique des solides	BERGERARD J.	T Zoologie	Mme MARTY N.	Physique propédeutique
		ROGER J.	T Paléontologie	GOURDIN M.	Physique théorique
GRIVET P.	T Electronique	LEFORT M.	T Chimie nucléaire	PEREZ-Y-JORBA	Physique propédeutique
BLANC-LAPIERRE A.	T Accélérateur linéaire	LAGARRIGUE A.	T Physique des hautes énergies	GORENFLOT E.	Biologie végétale SPCN
		JULIEN J.	T Chimie structurale organique	RIOU M.	Physique nucléaire
L'HERITIER P.	T Génétique des virus	ARNULF A.	T Optique	BROUSSE R.	Géologie SPCN
LEMEE G.	T Ecologie végétale	ROUAULT M.	T Diffraction électronique	LIORET C.	Physiologie végétale
MOYSE A.	T Physiologie végétale	MARECHAL A.	T Optique théorique et appliquée	CLAUSER H.	Chimie biologique
DODE M.	T Chimie thermodynamique	MAZET R.	T Mécanique générale	JANCOVICI B.	Physique atomique
DENY J.	T Mathématiques	DAVID Serge	T Chimie agrégation	LURCAT J.	Physique propédeutique
RIVIERE A.	T Géologie générale et sédimentologie	GUERIN H.	T Chimie des gaz et des combustibles	LE BERRE J.	Entomologie
				LAVOREL J.	Biophysique
MICHEL A.	T Chimie minérale	LESIEUR L.	T Mathématiques MPC et algèbre	PERIO P.	Physique propédeutique
MAY R.	T Anatomie comparée	KOURGANOFF	T Astronomie	FETIZON M.	Stéréochimie
DELANGE H.	T Mathématiques	ARNOULT P.	T Physique électronique	CHEMLA M.	Chimie des isotopes
CHAPELLE J.	T Physique expérimentale	KAHANE J.P.	T Mathématiques	MAZIERES C.	Chimie SPCN
LACOMBE P.	T Métallurgie	BROCHARD J.	T Physique propédeutique	VILKAS M.	Chimie CPEM
BENOIT P.	T Physiologie générale	Mme ROIZEN	T Physique C.P.E.M.	BLANDIN A.	Physique des solides
GUINOCHET J.	T Biologie végétale SPCN	BERTEIN F.	T Electronique	BRUN G.	Génétique
NERON A.	T Mathématiques	MALGRANGE B.	T Mathématiques	MERCOUROFF	Physique agrégation
NOZERAN R.	T Botanique approfondie	CORABOEUF E.	T Physiologie animale	ANDRE J.	Microscopie électronique
CASTAING R.	T Thermodynamique	FRIEDEL J.	T Physique des solides	CHEVALLIER F.	Physiologie animale
ELLENBERGER F.	T Géologie structurale	CHEVAUGEON J.	T Cryptogamie	Mlle MARCOU	Biologie cellulaire CPEM
LEDERER E.	T Chimie biologique	MEYER P.	T Physique théorique et atomique	BOURDU R.	Physiologie végétale
RIZET J.	T Génétique	LEHMANN P.	T Accélérateur linéaire	BERKALOFF A.	Biologie animale CPEM
LENDER T.	T Biologie animale SPCN	CHABBAL R.	T Physique propédeutique	Mlle LEFORT M.	Biologie cellulaire CPEM
POITOU G.	T Mathématiques	DELCROIX J.M.	T Physique des plasmas	Mme LAMBERT	Physique CPEM
FREON P.	T Chimie organique	CERF J.	T Mathématiques	BIZOT J.C.	Physique MPC
TONNELAT	T Biologie physico-chimique	D'ESPAGNAT B.	T Physique théorique	GUIRAUD J.P.	Mécanique
				LABOUESSE B.	Chimie SPCN

A M. Paul LAFFITTE
Professeur à la Sorbonne

Avec l'assurance de mon profond respect.

A M. Henri JAMES
Maître de recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

En témoignage de ma sincère reconnaissance.

A M. et Mme André PETITJEAN, mes parents

Qui m'ont permis d'acquérir la formation scientifique nécessaire pour entreprendre ce travail.

A M. Henri CONZE, au Général et à Mme CONZE,
Mon mari et ses parents

Dont la contribution m'a aidée à achever cette étude.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT-PROPOS

Je prie M. le professeur LAFFITTE, président de mon jury, d'agréer mes remerciements respectueux pour m'avoir permis d'effectuer cette étude dans son laboratoire.

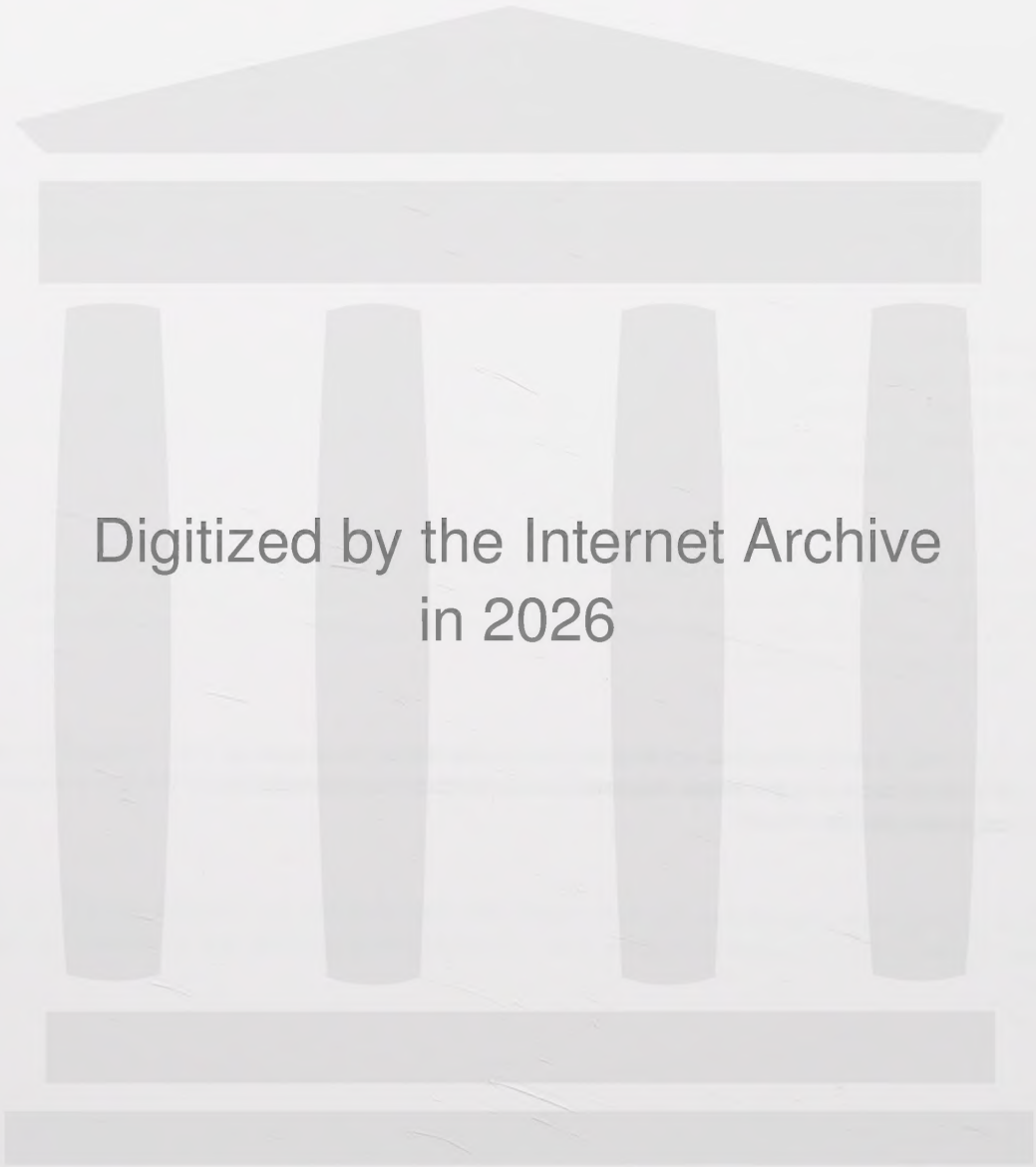
Je remercie M. le professeur PANNETIER qui a accepté d'être mon parrain au Centre National de la Recherche Scientifique et m'a fait l'honneur de prendre part à mon jury.

Que M. H. JAMES, Maître de recherches au C.N.R.S., qui m'a initiée à la recherche et a guidé mon travail, soit assuré de ma profonde reconnaissance. Je n'oublierai pas ses encouragements et ses conseils au cours du développement de cette étude, la formation personnelle qu'il m'a assurée et enfin l'honneur qu'il m'a fait d'accepter d'être membre de mon jury.

J'adresse mes remerciements amicaux à l'ensemble des membres de notre équipe de recherche et en particulier à Mme F. GAILLARD-CUSIN, chargée de recherches au C.N.R.S., pour l'aide importante qu'ils m'ont apportée et les marques de sympathie qu'ils m'ont témoignées.

Ce travail a été effectué grâce à l'aide matérielle qui m'a été accordée par M. le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique. Je lui en exprime ici toute ma gratitude.

Que les divers membres du personnel du laboratoire de chimie générale de la Sorbonne trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour les services qu'ils m'ont rendus.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544322_0039

INTRODUCTION

I. HISTORIQUE

L'étude des phénomènes d'inflammation du méthane en phase gazeuse a été entreprise au cours du siècle dernier afin de lutter contre les explosions de grisou. Le développement de ces premiers travaux fut très important à partir de 1930, époque à laquelle la théorie des réactions en chaînes récemment élaborée a permis de retrouver dans cette oxydation les caractères des réactions dites "en chaîne".

Actuellement, il existe plusieurs traités dont celui de Shtern en particulier, (1) : "Oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse", qui donnent une synthèse des travaux effectués sur la réaction d'oxydation du méthane. Les études ayant particulièrement orienté notre recherche sont indiquées dans la bibliographie située à la fin de ce mémoire (Réf. 2 à 18).

II. PROBLEMES PARTICULIERS A LA REACTION METHANE-OXYGENE

Les problèmes que pose cette réaction et qui ont orienté notre étude sont les suivants :

1. Phénomène explosif

Lors d'une recherche antérieure effectuée par James (19) sur différents mélanges combustibles, il a été possible d'observer que la variation logarithmique, à température constante, du retard τ à l'apparition des flammes à longs retards, en fonction de la pression totale, ne présente généralement pas de continuité, lors du passage à la limite d'explosion, avec celle des périodes d'induction des flammes normales.

Rappelons que les processus réactionnels qui déterminent ces deux types de flammes sont différents :

- La flamme normale apparaît lorsque la vitesse de la réaction d'oxydation du combustible atteint une valeur critique.
- La flamme à long retard s'identifie à la combustion vive de l'oxyde de carbone, produit intermédiaire de la réaction d'oxydation du combustible initial qui a lieu lorsque ce dernier, jouant le rôle d'inhibiteur, a été totalement ou partiellement consommé par réaction lente.

La variation logarithmique de ces retards, à température constante, avec la pression est généralement d'ordre - 1.

Cette discontinuité n'existe pas dans le cas de la réaction méthane-oxygène (Fig. 1). C'est pourquoi il y a lieu de penser que cette combustion procède d'un mécanisme explosif normal particulier, présentant une "certaine" analogie avec celui des flammes à longs retards, qui est, rappelons-le, un phénomène de fin de réaction (20).

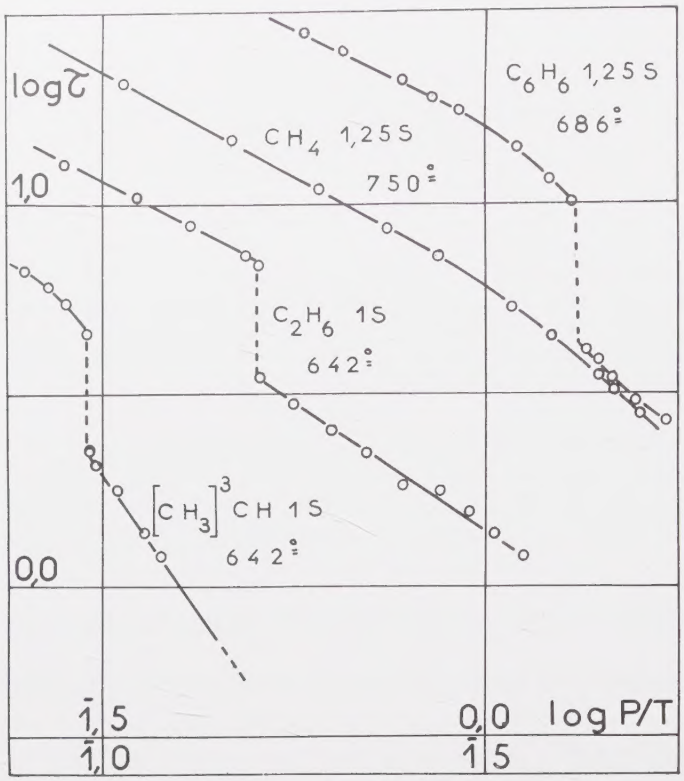


Fig. 1

2. Evolution de la réaction lente

Lors de l'oxydation du méthane, de nombreux auteurs ont observé une constance prolongée de la vitesse de réaction jusqu'à un degré de consommation important des réactifs initiaux. Jusqu'à présent, aucune explication totalement satisfaisante de ce phénomène n'a pu être donnée.

3. Caractère particulier de la ramification des chaînes

La réaction d'oxydation du formaldéhyde est généralement envisagée comme responsable de la ramification "dégénérée" des chaînes. Cependant la ramification effective des chaînes réactionnelles n'apparaît pas confirmée par deux faits expérimentaux (21) :

- La vitesse d'accumulation des produits finals n'apparaît pas refléter l'accélération attendue de la réaction.
- La continuité constamment observée entre les retards à l'apparition des flammes à longs retards et les périodes d'induction des flammes d'explosion normale implique un caractère d'explosion différée pour le phénomène explosif qui doit en conséquence procéder d'un mécanisme de ramification des chaînes réactionnelles distinct de celui jusqu'à présent admis.

III. BUT DE L'ETUDE ET PLAN DU MEMOIRE

Nous avons envisagé l'étude de la réaction méthane-oxygène afin d'observer les phénomènes intervenant au cours de la réaction lente et à la limite d'explosion et de tenter de résoudre les problèmes évoqués précédemment. Nous distinguerons trois parties essentielles dans ce mémoire :

PREMIERE PARTIE : Interactions de chaînes réactionnelles dans la combustion de haute température de méthane - Etude expérimentale et tentative d'interprétation selon le mécanisme classique.

DEUXIEME PARTIE : Interactions de chaînes réactionnelles dans la combustion de haute température du méthane - Incidence d'une réaction de rupture du second ordre sur l'évolution de la combustion lente du méthane.

TROISIEME PARTIE : Sensibilisation et intéractions de chaînes dans la combustion du méthane en présence d'hydrogène.

METHODE EXPERIMENTALE
ET PREPARATION DES MELANGES COMBUSTIBLES

L'étude est réalisée selon la méthode statique de Mallard et Le Chatelier (20, 22, 23).

Le principe de cette méthode consiste à introduire rapidement le mélange combustible dans un réacteur de silice transparente préalablement vidé et porté à une température repérée.

La réaction peut être observée soit visuellement (explosion) grâce à l'obturation par une glace d'une des extrémités du four, soit par enregistrement des variations de pression du mélange gazeux en cours de réaction par l'intermédiaire d'une jauge manographique différentielle (A. C. B.).

Nos expériences ont été effectuées dans un domaine de température compris entre 700 et 900° C par augmentation de la pression à température constante.

Les mélanges gazeux sont préparés à partir de méthane et d'hydrogène du commerce (gaz comprimés de pureté supérieure à 99 %) et d'air atmosphérique purifié et sec.

La stoechiométrie de la combustion totale du méthane étant définie par la réaction de transformation du méthane en anhydride carbonique et en eau, nous dirons qu'un mélange de méthane et d'air est α stoechiométrique quand il est constitué de 1 x α volume de méthane et de 10 volumes d'air. Cette dénomination, approchée quant à la composition de l'air, suppose cependant l'évaluation précise des concentrations des réactifs.

Première partie

INTERACTIONS DE CHAINES REACTIONNELLES DANS LA COMBUSTION DE HAUTE TEMPERATURE DU METHANE

ETUDE EXPERIMENTALE ET TENTATIVE D'INTERPRETATION SELON LE MECANISME CLASSIQUE

I. ETUDES PRELIMINAIRES

Un travail préalable effectué sur des mélanges méthane-air de stoechiométrie variable nous a conduite à étudier en particulier le mélange 1, 5 stoechiométrique en vue d'une recherche détaillée.

En effet ce mélange correspond à la concentration minimale en méthane à partir de laquelle le phénomène des flammes à longs retards ne s'observe plus. En outre, il semble offrir les possibilités les meilleures d'observation de l'évolution de la réaction lente et du phénomène explosif.

II. OBSERVATIONS EXPERIMENTALES

On remarque tout d'abord une continuité dans l'aspect des enregistrements de variation de pression en fonction du temps lors du passage du domaine de réactions lentes au domaine explosif (montée en pression à température constante) (Fig. 2). Notons qu'en ce qui concerne les mélanges plus faiblement concentrés en méthane, qui permettent l'observation d'une flamme à long retard à la fin de la réaction lente, l'apparition de ce type de flamme se produit en F (Fig. 2a).

Il est également possible de définir deux parties dans le cours de la réaction. La durée τ, de la réaction se compose en effet d'une période τ' durant laquelle la variation de pression est faible, et d'une seconde période lui succèdant sans discontinuité, $\Delta\tau$, durant laquelle la variation de pression est beaucoup plus importante, qui se prolonge jusqu'à la fin de la réaction (Fig. 3). La transition entre ces deux périodes a été définie pratiquement par le point de concours de la tangente à la courbe de variation de pression à l'instant initial et de la tangente à cette même courbe lorsque la vitesse devient maximale et constante. Chacune de ces périodes τ' et $\Delta\tau$ présente une variation en fonction de la pression analogue à celle du retard des flammes à longs retards, sans discontinuité lors du passage de la réaction lente à la flamme normale. Simultanément nous avons effectué la détermination des vitesses moyennes pendant chacune des deux périodes précédemment définies ($W_1 = \frac{\Delta P1}{\tau'}$, $W_2 = \frac{\Delta P2}{\Delta\tau}$) (Fig. 3).

Enfin plusieurs observations nous ont suggéré l'existence de deux domaines réactionnels différents en fonction de la température : l'un situé au-dessous de 800° C que nous convenons d'appeler domaine de "moyenne température" et l'autre domaine au-dessus de 800° C que nous convenons d'appeler de "haute température". Parmi ces observations, notons en particulier

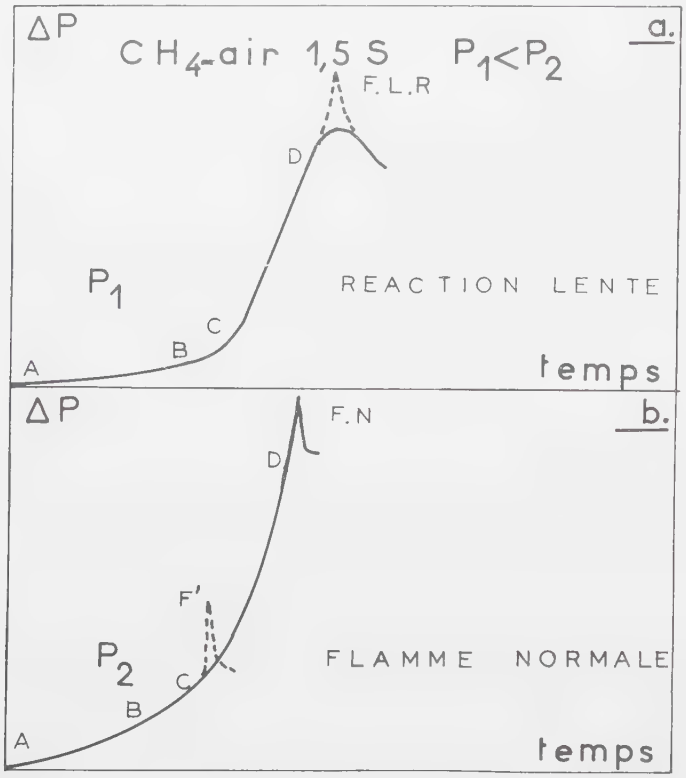

ΔP
CH4-air 1,5 S P1<P2
a.
F.L.R
D
P1
REACTION LENTE
C
B
A
temps
ΔP
F.N
b.
D
F'
P2
C
FLAMME NORMALE
B
A
temps

Fig. 2

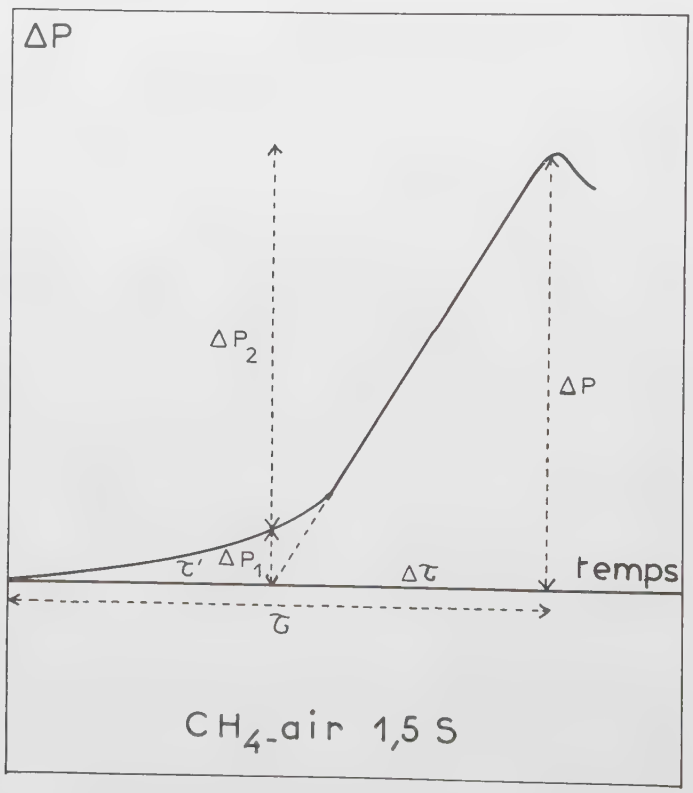

ΔP
ΔP2
ΔP
τ'
ΔP1
Δτ
temps
τ
CH4-air 1,5 S

Fig. 3

que la courbe représentant la variation de la limite d'explosion en fonction de la température décrit deux exponentielles différentes avec transition au voisinage de 800° C (Fig. 4, mélange 1, 5 S).

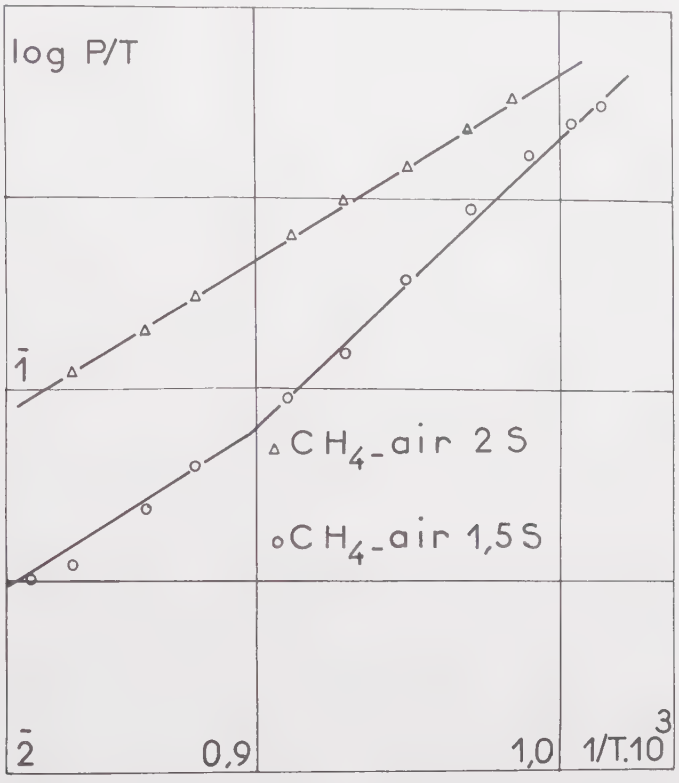


Fig. 4

Il est à remarquer que s'il est toujours possible de distinguer deux parties dans l'ensemble de la réaction, quelles que soient les conditions de température et de pression considérées, l'observation d'une vitesse constante pendant la période $\Delta\tau$ n'apparaît réellement possible que dans le domaine de moyenne température et à basse pression. Ailleurs les déterminations expérimentales ont été effectuées par analogie avec celles obtenues dans ces conditions.

III. EXPLOITATION DES OBSERVATIONS EXPERIMENTALES

En fonction des analogies observées, d'une part entre les enregistrements de variation de pression des réactions lentes simples et de celles qui conduisent à une flamme à long retard, d'autre part entre les variations logarithmiques de chacune des périodes τ' et $\Delta\tau$ en fonction de la pression, il semble possible d'étendre le formalisme de la méthode dite "des flammes à longs retards" à ces deux périodes déterminées à partir des enregistrements de réactions lentes effectués avec le mélange méthane-air 1, 5 stoechiométrique.

Admettant, en conséquence, que chacune des deux périodes puisse correspondre au temps d'accumulation d'un produit intermédiaire ; le temps est alors proportionnel à la quantité de produit à accumuler X pendant τ' et Y pendant $\Delta\tau$ et inversement proportionnel à la vitesse de la réaction soit :

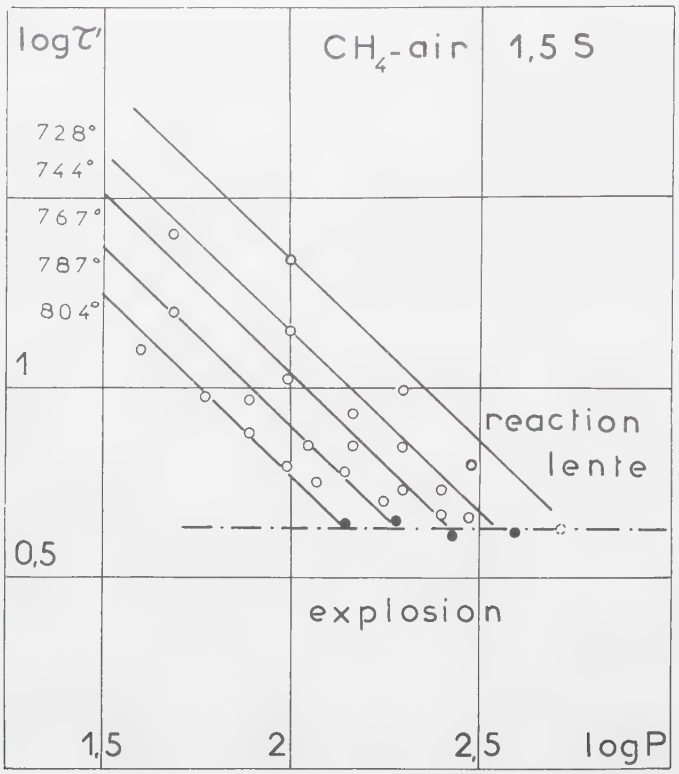

log τ'
CH4-air 1,5 S
728°
744°
767°
787°
804°
1
reaction lente
0,5
explosion
1,5
2
2,5
log P

Fig. 5 a

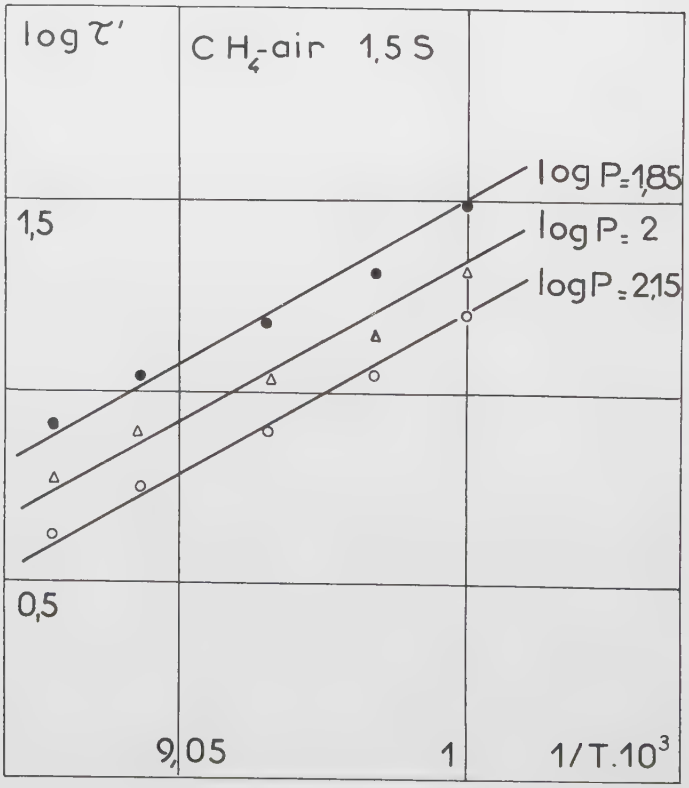

log τ'
CH4-air 1,5 S
log P=1,85
log P= 2
log P=2,15
1,5
0,5
9,05
1
1/T.10³

Fig. 5 b

$$\tau' = \frac{X}{W_1} \qquad (A.I)$$

$$\Delta\tau = \frac{Y}{W_2} \qquad (A.II)$$

Nous avons ainsi déterminé les constantes cinétiques relatives à τ', $\Delta\tau$, W_1 et W_2 (Fig. 5 et 6). La différence entre l'ordre de variation des vitesses et celui des retards en fonction de la pression s'est toujours trouvée égale à 1 ; il s'ensuit que les termes de pression intervenant au numérateur des expressions (A.I) et (A.II) sont d'ordre 1. Précisons que la nature des composés intervenant au numérateur des expressions (A.I) et (A.II) n'est pas définie ; nous l'expliciterons par la suite.

L'ensemble des résultats obtenus (voir tableaux ci-après) justifie à nouveau notre hypothèse concernant l'existence de deux domaines réactionnels de température puisque les constantes cinétiques diffèrent selon ces deux mêmes domaines considérés.

C'est en fonction de ces observations expérimentales que nous avons tenté d'interpréter les processus réactionnels intervenant au cours de chacune des périodes τ' et $\Delta\tau$, ainsi que celui qui détermine l'explosion.

Grandeur	Constante cinétique	Moyenne température	Haute température
W_1	Ordre	2,1 → 2	
	Energie d'activation	60 kcal	
τ'	Ordre	1	0,8 → 1
	Energie d'activation	40 kcal	50 kcal

Grandeur	Constante cinétique	Moyenne température		Haute température
		Basse pression	Haute pression	
W_2	Ordre	1,9 → 2	2,8 → 3	1,8 → 2
	Energie d'activation	64 kcal	88 kcal	50 kcal
$\Delta\tau$	Ordre	1,1 → 1	2	0,85 → 1
	Energie d'activation	80 kcal	80 kcal	

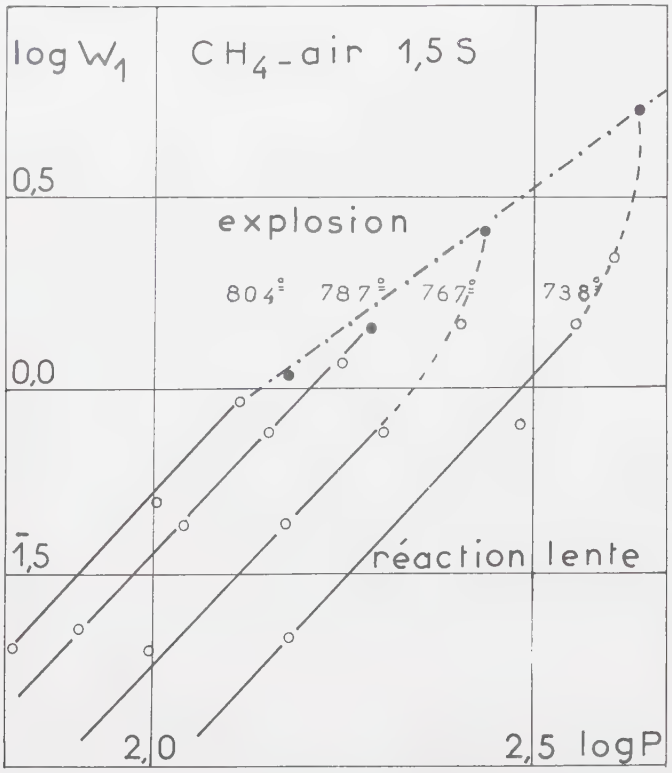

log W1
CH4-air 1,5 S
0,5
explosion
804°
787°
767°
738°
0,0
1,5
réaction lente
2,0
2,5 logP

Fig. 6 a

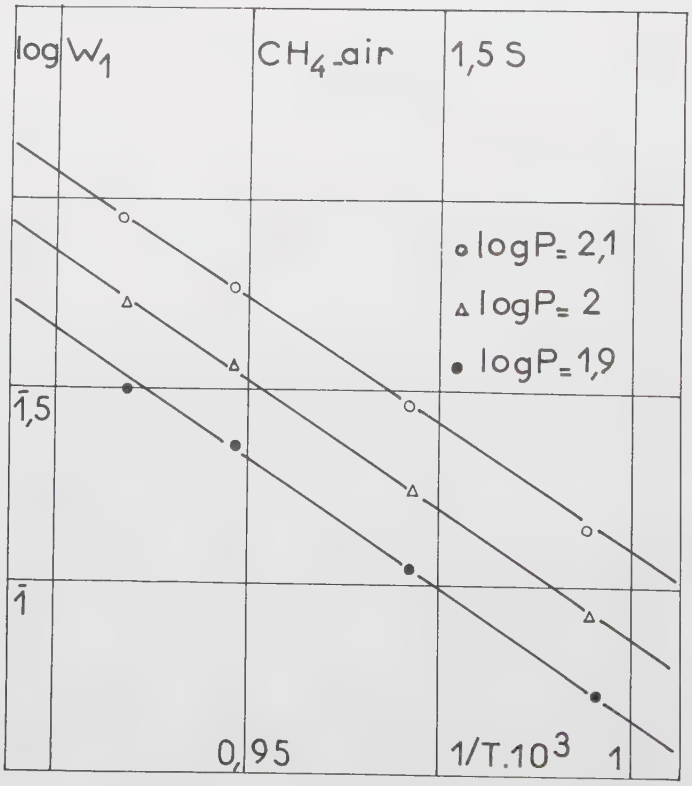

log W1
CH4-air
1,5 S
o logP= 2,1
Δ logP= 2
• logP= 1,9
1,5
1
0,95
1/T.10³
1

Fig. 6 b

IV. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'atteinte d'un état stationnaire de concentration en formaldéhyde au cours de la réaction d'oxydation du méthane a été mise en évidence par plusieurs auteurs depuis assez longtemps (4) (24). Ce n'est, par contre, que récemment que l'importance du peroxyde d'hydrogène a été décelée (11)(16). Nous pensons que celui-ci peut intervenir comme étape de ramification lors de sa décomposition homogène qui permet un apport considérable de radicaux OH très actifs.

En fonction des deux étapes de réaction que nous avons observées expérimentalement on peut penser que la première, analogue à une période d'induction, correspond au temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire de concentration en formaldéhyde et la seconde, d'évolution plus rapide, à celui pendant lequel le peroxyde d'hydrogène s'accumule avant d'atteindre un état pseudo-stationnaire de concentration en fin de réaction.

Les travaux de James (25) et Gaillard-Cusin (22) ayant mis en évidence une initiation hétérogène pour l'oxydation de certains composés à haute température (cyanogène, éthane) nous pensons que ce fait est susceptible de généralisation et nous avons schématisé ainsi le processus d'initiation de la combustion du méthane :

$$CH_4 \xrightarrow[O]{\text{hétérogène}} CH_3$$

L'ensemble du schéma réactionnel que nous avons admis est le suivant :

$CH_4 \xrightarrow[O]{\text{hétérogène}} CH_3$	initiation
$CH_3 + O_2 \xrightarrow{1} CH_2O + OH$	Propagation "directe" en chaîne linéaire
$CH_4 + OH \xrightarrow{2} CH_3 + H_2O$	
$CH_2O + OH \xrightarrow{3} CHO + H_2O$	Réactions secondaires (ramification dégénérée primaire)
$CH_2O + O_2 \xrightarrow{4} CHO + HO_2$	
$CHO + O_2 \xrightarrow{5} CO + HO_2$	
$CH_4 + HO_2 \xrightarrow{6} CH_3 + H_2O_2$	
$CH_2O + HO_2 \xrightarrow{7} CHO + H_2O_2$	
$H_2O_2 \xrightarrow{8}$ rupture	Décomposition hétérogène
$H_2O_2 + M \xrightarrow{9} 2\,OH + M$	Décomposition homogène (ramification dégénérée secondaire)

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \xrightarrow{10} \\ OH \xrightarrow{11} \\ HO_2 \xrightarrow{12} \end{array}\right\} \text{rupture hétérogène}$$

Le mécanisme ainsi proposé pour la combustion du méthane est caractéristique d'une réaction en chaîne ramifiée puisque la réaction 4 présente un bilan positif en radicaux. Notons cependant qu'il faut admettre que les radicaux HO_2 formés réagissent à leur tour pour que la ramification soit effective.

Or de nombreux auteurs (2) (26) (27) (28) (10), et nous-même, avons observé au cours de la seconde période de la réaction $\Delta\tau$, une constance prolongée de la vitesse de la réaction.

Norrish et Foord (27) ont invoqué la possibilité d'une réaction en chaîne pseudo-linéaire, le facteur d'évolution φ de la réaction s'annulant lorsqu'une réaction de consommation du formaldéhyde "n'amorçant" pas de nouvelle chaîne devient importante devant la réaction de ramification. Cependant ces auteurs n'ont pas donné de vérification quantitative de leurs hypothèses.

Enikolopyan et ses collaborateurs ont expliqué la stationnarité durable de la vitesse aux degrés de consommation faible par l'établissement rapide de la concentration stationnaire en produit intermédiaire stable responsable de la ramification dégénérée des chaînes.

Ces mêmes auteurs ont envisagé, lorsque la disparition des substances initiales commence à sa manifester, une compétition entre deux réactions, l'une (a) de simple prolongement des chaînes, l'autre (b) de ramification qui conduit à une accélération suffisante pour compenser l'abaissement de vitesse dû à l'appauvrissement :

$$H + CH_4 \xrightarrow{a} CH_3 + H_2$$

$$H + O_2 \xrightarrow{b} OH + O$$

(l'atome d'hydrogène proviendrait de la réaction d'un radical hydroxyle avec l'oxyde de carbone ou l'hydrogène moléculaire).

Cependant, outre la difficulté théorique concernant cet acte de ramification dans les conditions de pression considérées (23), une compensation aussi totale apparaît peu vraisemblable.

C'est pourquoi nous avons été amenée à penser que la réaction, qui se déroule pendant la seconde période $\Delta\tau$, pourrait être considérée comme une réaction en chaîne pseudo-linéaire ayant atteint son état stationnaire. Selon cette hypothèse nous avons tenté d'interpréter les résultats expérimentaux relatifs aux périodes τ' et $\Delta\tau$ ainsi qu'aux vitesses de réaction W_1 et W_2 durant chacune de ces périodes :

1. Période d'induction τ' et vitesse W_1

Admettant que ce premier stade correspond au temps nécessaire à atteindre la concentration stationnaire en formaldéhyde dont l'existence a été mise en évidence par plusieurs

auteurs (4) (24), nous avons envisagé d'étudier si nos résultats expérimentaux vérifiaient cette hypothèse qui conduit à exprimer τ' de la manière suivante :

$$\tau' = \frac{(CH_2O)_{stat.}}{W_{acc.\ CH_2O}} \qquad (A.III)$$

Pendant la période d'induction, si l'on admet que la consommation du formaldéhyde est relativement faible, la vitesse d'accumulation de ce composé est sensiblement identifiable à la vitesse de consommation du méthane : $k_1 (CH_3) (O_2)$.

Supposant que la réaction en chaîne linéaire qui a lieu pendant cette période a atteint son état stationnaire, la concentration stationnaire des radicaux OH et CH_3 dans ces conditions, est la suivante :

$$(OH) = \frac{k_1 (CH_3) (O_2)}{k_2 (CH_4) + k_{11}} \qquad (A.IV)$$

$$(CH_3) = \frac{k_0 (CH_4) + k_2 (CH_4) (OH)}{k_1 (O_2) + k_{10}} \qquad (A.V)$$

Admettant que la réaction de rupture à la paroi des radicaux OH est moins importante que la réaction de ces mêmes radicaux avec le méthane, on obtient l'expression suivante pour W_1 :

$$W_1 = k_1 (CH_3) (O_2) = \frac{k_1 k_0}{k_{10}} (CH_4) (O_2) \qquad (A.VI)$$

L'ordre 2 déterminé expérimentalement pour la vitesse W_1 est vérifié et la valeur globale d'énergie d'activation de 60 kcal/mole conduit à mettre en évidence, compte tenu des valeurs connues de E_1 et E_{10}, une valeur de 40 kcal/mole pour l'énergie d'activation E_0 de la réaction d'initiation de la combustion du méthane.

Lorsque l'état stationnaire en formaldéhyde est atteint, l'expression générale de sa concentration stationnaire est la suivante :

$$(CH_2O)_s = \frac{k_1 (CH_3) (O_2)}{k_3 (OH) + k_7 (HO_2) + k_4 (O_2)} \qquad (A.VII)$$

expression dans laquelle nous avons été admis à supposer que $k_3 (OH)$ est prédominant devant $k_7 (HO_2)$ et $k_4 (O_2)$ (réaction de plus faible énergie d'activation).

La relation (A.III) peut donc s'exprimer ainsi :

$$\tau' = \frac{1}{k_3 (OH)} = \frac{k_2 k_{10}}{k_0 k_1 k_3 (O_2)} \qquad (A.VIII)$$

L'ordre 1 expérimental de τ' est vérifié ; la valeur d'énergie d'activation globale théorique, compte tenu de la valeur de E_0 déterminée à partir des résultats relatifs à W_1 et des valeurs connues de E_1, E_2 et E_3 est environ 60 kcal/mole alors qu'expérimentalement nous avons déterminé une valeur de 40 à 50 kcal/mole.

2. Période $\Delta\tau$ et vitesse W_2

Nous avons alors envisagé, pendant la période $\Delta\tau$, que l'ensemble des étapes intervenant dans le schéma réactionnel proposé participait à l'évolution de la réaction, la réaction (IX) étant négligeable devant la réaction (VIII) aux moyennes et basses pressions. Nous avons exprimé l'évolution, dans le temps, de la concentration des radicaux HO_2 :

$$\frac{d\,HO_2}{dt} = k_4\,(CH_2O)\,(O_2) + k_5\,(CHO)\,(O_2) - k_6\,(CH_4)\,(HO_2) - k_7\,(CH_2O)\,(HO_2) - k_{12}\,(HO_2) \qquad (A.IX)$$

L'existence de ces centres actifs impliquant la consommation du formaldéhyde, on peut penser qu'ils ne jouent un rôle effectif, vis-à-vis du mécanisme réactionnel, que durant la deuxième partie de la réaction (à la différence de l'ensemble des autres centres actifs dont l'influence est à considérer depuis l'instant initial) ; il y a lieu par suite d'envisager que c'est la concentration des radicaux HO_2 qui doit conditionner directement la vitesse globale du processus pendant cette période.

La relation (A. IX) s'écrit encore :

$$\frac{d\,(HO_2)}{dt} = 2\,\frac{k_1 k_0}{k_{10}}\,(CH_4)(O_2) + \left[2\,\frac{k_1 k_6}{k_{10}}\,(CH_4)(O_2) - k_6\,(CH_4) - k_7\,(CH_2O) - k_{12}\right]\,(HO_2) \qquad (A.X)$$

Une telle expression met en évidence le formalisme "en chaîne ramifiée" de la réaction du méthane. On peut l'assimiler en effet à une relation classique du type :

$$\frac{d\,(HO_2)}{dt} = n_0 + (\varphi_p - \varphi_d)\,(HO_2) \qquad (A.XI)$$

n_0 représentant la vitesse de la réaction d'initiation, φ_p et φ_d, les termes de propagation et de rupture des chaînes du mécanisme.

Il est possible, selon les valeurs des paramètres expérimentaux, d'envisager d'interpréter la constance de la vitesse de la réaction, mise en évidence par enregistrements de variation de pression en fonction du temps, à la faveur de valeurs négatives pour le facteur $\varphi_p - \varphi_d$, conférant alors un caractère pseudo-linéaire à la réaction en chaînes.

Si l'on admet que celle-ci a pu atteindre rapidement son état stationnaire, ce point de vue implique de considérer que la possibilité de rupture des radicaux HO_2 est plus importante que celle de leur propagation.

Il apparaît cependant que l'expression obtenue pour la concentration stationnaire en radicaux HO_2 ne permet pas de vérifier les résultats expérimentaux.

Nous avons été amenée, en conséquence, à rejeter la possibilité d'interprétation de la stationnarité de la vitesse de la réaction, en fonction d'un processus en chaîne pseudo-linéaire ayant atteint son état stationnaire.

Deuxième partie

INTERACTIONS DE CHAINES REACTIONNELLES DANS LA COMBUSTION DE HAUTE TEMPERATURE DU METHANE

INCIDENCE D'UN PROCESSUS DE RUPTURE DU SECOND ORDRE SUR L'EVOLUTION DE LA REACTION LENTE DE COMBUSTION DU METHANE

Nous avons présenté au chapitre précédent une tentative d'interprétation du processus évolutif de l'oxydation lente du méthane à haute température selon deux réactions en chaînes : la première, réaction en chaîne linéaire classique, au cours de laquelle le formaldéhyde s'accumule jusqu'à l'atteinte d'un état de concentration stationnaire et la seconde, réaction en chaîne ramifiée dont le terme de rupture φ_d est important devant le terme de ramification φ_p ce qui permet d'obtenir les conditions propres à une réaction en chaîne pseudo-linéaire. Cependant les résultats expérimentaux relatifs à la seconde partie de la réaction $\Delta\tau$ n'ont pu être interprétés en fonction de l'existence d'une réaction en chaîne pseudo-linéaire.

En accord avec un travail effectué récemment au laboratoire (29), nous pensons que le maintien d'une vitesse constante pendant une partie de la réaction d'oxydation du méthane pourrait être dû à l'intervention d'une réaction de rupture du second ordre (recombinaison de deux radicaux semblables ou différents) qui freinerait l'accélération associée à la réaction en chaîne ramifiée. En effet "lorsque les conditions expérimentales permettent l'accumulation au sein du mélange gazeux, d'un nombre important de centres actifs, il apparaît que l'on doit parfois considérer l'incidence sur le mécanisme en chaîne envisagé, d'une réaction supplémentaire de rupture des chaînes faisant participer simultanément deux centres actifs".

Si l'on considère la faible réactivité, généralement admise, des radicaux HO_2 formés à partir de l'oxydation du formaldéhyde, on peut envisager la possibilité de leur accumulation au sein du milieu réactionnel et par suite la probabilité pour ces "porteurs" de chaînes de réagir deux à deux selon un processus de rupture du second ordre.

La réaction que nous invoquons est la suivante :

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

Elle présente l'avantage de conduire, par son formalisme même, à l'accumulation de peroxyde d'hydrogène et met ainsi directement en évidence le lien existant entre la disparition du formaldéhyde dont procède la formation des radicaux HO_2, l'apparition du peroxyde d'hydrogène et la constance de la vitesse de la réaction.

Nous avons repris le mécanisme réactionnel classique d'oxydation du méthane, en admettant une initiation hétérogène pour le méthane et en considérant les réactions de consommation du peroxyde d'hydrogène ainsi que la réaction de rupture du second ordre des radicaux HO_2.

I. ETUDE A MOYENNE ET BASSE PRESSION

La variation de concentration en radicaux HO_2 au cours du temps est la suivante :

$$\frac{d\,HO_2}{dt} = 2\,\frac{k_1\,k_0}{k_{10}}\,(CH_4)(O_2) + (HO_2)\,\left[2\,\frac{k_1\,k_6}{k_{10}}\,(CH_4)\,(O_2) - k_6\,(CH_4) - k_7\,(CH_2O) - k_{12}\right] - k_{13}\,(HO_2)^2 \qquad \text{(B.I)}$$

expression obtenue en admettant que la consommation des radicaux OH se fait essentiellement par l'intermédiaire de la réaction 2, ce qui permet de négliger les réactions 3 et 11.

Nous admettrons que la consommation des réactifs n'influe que peu, tout au moins au cours des premiers instants des processus en cause, ce qui permet de considérer que,lorsque la concentration stationnaire en radicaux est atteinte, la valeur de celle-ci exprimée à partir des pressions partielles des réactifs initiaux, n'est que peu modifiée au cours du temps.

Lorsque la concentration stationnaire en radicaux est atteinte, (HO_2) est tiré de l'expression (B.I.). Cette expression est de la forme :

$$n_0 + \varphi\,(CA) - \varphi_d{}^2\,(CA)^2$$

n_0 représentant la vitesse de la réaction d'initiation

φ le terme de propagation des chaînes

$\varphi_d{}^2$ le terme de rupture du second ordre

(CA) la concentration en porteurs de chaînes HO_2.

Or il a été montré (29) qu'une telle relation n'est pas exploitable quantitativement sans simplification. La faible réactivité des radicaux HO_2, conférant une valeur sans doute peu importante au facteur d'évolution φ de la réaction, nous considérons que n_0 est plus important que φ en ce qui concerne la génération des centres actifs. L'application de la méthode de l'état stationnaire à la relation (B.I) conduit alors à l'expression suivante pour (HO_2) :

$$(HO_2) = \sqrt{\frac{n_0}{\varphi_d{}^2}} = \sqrt{\frac{2\,k_1\,k_0}{k_{10}\,k_{13}}\,(CH_4)\,(O_2)} \qquad \text{(B.II)}$$

Si l'on identifie la vitesse de la réaction W_2 pendant la seconde partie $\Delta\tau$, à la vitesse d'accumulation du peroxyde d'hydrogène pendant cette période, on peut exprimer W_2 ainsi :

$$W_2 = k_6\,(CH_4)\,(HO_2) + k_7\,(CH_2O)\,(HO_2) + k_{13}\,(HO_2)^2 \qquad \text{(B.III)}$$

En raison de la faible énergie d'activation de la réaction 13 nous admettons que cette réaction est prédominante devant les réactions 6 et 7 en ce qui concerne la génération du peroxyde d'hydrogène :

$$W_2 \simeq k_{13}\,(HO_2)^2 \qquad \text{(B.IV)}$$

soit d'après la relation (B.II) :

$$W_2 = \frac{2\,k_1\,k_0}{k_{10}}\,(CH_4)\,(O_2) \qquad (B.V)$$

L'ordre 2 est vérifié expérimentalement. La valeur globale d'énergie d'activation est d'environ 60 kcal, en accord avec la valeur déterminée expérimentalement (64 kcal).

Si nous admettons que $\Delta\tau$ est le temps d'atteinte d'un état pseudo-stationnaire de concentration en peroxyde d'hydrogène, l'expression de $\Delta\tau$ est la suivante :

$$\Delta\tau = \frac{H_2O_{2\,s}}{W_2} \qquad (B.VI)$$

Parmi les étapes élémentaires concourant à l'accumulation du peroxyde d'hydrogène, nous avons considéré que la réaction (XIII) est plus importante que les réactions (VI) et (VII) (relation B.IV).

Les réactions les plus généralement admises pour la consommation du peroxyde d'hydrogène sont les réactions de rupture à la paroi et de décomposition homogène que nous avons admises dans le schéma réactionnel proposé au cours du précédent chapitre. Cependant, l'interprétation des résultats expérimentaux relatifs à $\Delta\tau$, nous a conduit à envisager une réaction 9' du peroxyde d'hydrogène avec les radicaux HO_2 :

$$H_2O_2 + HO_2 \xrightarrow{9'} \text{produits}$$

Il s'ensuit que l'expression (B.VI) de $\Delta\tau$ peut être transformée ainsi :

$$\Delta\tau = \frac{1}{k_{9'}\,(HO_2)} = \frac{1}{k_{9'}\,\sqrt{\frac{2\,k_1\,k_0}{k_{10}\,k_{13}}\,(CH_4)\,(O_2)}} \qquad (B.VII)$$

L'ordre 1 est en accord avec les résultats expérimentaux. Quant à la valeur globale d'énergie d'activation de 80 kcal déterminée expérimentalement elle conduit à une valeur de 50 kcal pour $E_{9'}$, compte tenu des valeurs connues de E_0, E_1, E_{10} et E_{13}. Il est à remarquer que la réaction 9' est citée dans des travaux scientifiques antérieurs (30) ; mais cependant nous ne possédons aucune donnée relative aux constantes cinétiques de cette réaction.

A "haute" température la détermination des constantes cinétiques relatives à $\Delta\tau$ et W_2 avait été effectuée à partir de mesures envisagées par analogie avec celles effectuées à "moyenne" température. Cependant il semble que la constance effective de la vitesse pendant une période, même relativement courte de la seconde période $\Delta\tau$, ne peut être raisonnablement mise en évidence à haute température.

Nous pensons qu'il y a lieu d'attribuer l'allure apparemment exponentielle de la variation de pression, observée par enregistrement, à l'existence d'une réaction purement ramifiée, au cours de laquelle la réaction de recombinaison du second ordre n'intervient plus. Ce fait peut se concevoir si l'on considère que les conditions présentes de température accroissent la réactivité des radicaux HO_2 vis-à-vis de ses partenaires du milieu réactionnel.

II. ETUDE AUX PRESSIONS VOISINES DE LA LIMITE D'EXPLOSION

En fonction des conditions de pression relativement élevées, nous pensons que la réaction 9 de décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène n'est plus négligeable devant la réaction 8 de rupture à la paroi de ce composé et par suite qu'il y a lieu de tenir compte de la création des radicaux OH par cette réaction.

En ce qui concerne l'état stationnaire du peroxyde d'hydrogène, la réaction prépondérante de consommation de ce composé reste la réaction 9' :

$$(H_2O_2)_s = \frac{k_{13}\,(HO_2)^2}{k_{9'}\,(HO_2)}$$

L'expression de la variation de concentration des radicaux HO_2 en fonction du temps est la suivante :

$$\frac{dHO_2}{dt} = \frac{2\,k_1\,k_0}{k_{10}}\,(CH_4)\,(O_2) + (HO_2)\left[\frac{2\,k_1\,k_6}{k_{10}}\,(CH_4)\,(O_2) - k_6\,(CH_4) - k_7\,(CH_2O) - k_{12} + \frac{4\,k_1\,k_9\,k_{13}}{k_{9'}\,k_{10}}\,(M)\,(O_2)\right] - k_{13}\,(HO_2)^2 \qquad \text{(B. VIII)}$$

La partie constante de la vitesse, qui est assez importante aux basses pressions, devient de plus en plus courte au fur et à mesure que la pression s'élève pour devenir difficilement observable au voisinage de la limite d'explosion. Cette observation peut être expliquée par l'existence d'une réaction en chaîne ramifiée dans ces conditions : en effet l'intervention d'un terme positif supplémentaire dans l'expression de φ peut permettre à la ramification d'être efficace avant que la réaction de recombinaison du second ordre ait pu intervenir.

III. CONCLUSION

L'interprétation que nous avons proposée, considère une réaction en chaîne ramifiée avec incidence d'un processus de rupture du second ordre des radicaux HO_2 à "moyenne" température ce qui atténue l'accélération associée à la réaction en chaîne ramifiée et permet d'expliquer la constance de la vitesse observée aux moyennes et basses pressions et de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus dans ces conditions. A "haute" température, l'augmentation de réactivité des radicaux HO_2 conduit à envisager les réactions de ces radicaux avec le méthane et le formaldéhyde comme importantes devant la réaction de rupture du second ordre ce qui permet d'expliquer le caractère en chaîne ramifiée classique observé dans ces conditions.

Au voisinage de la limite d'explosion, l'incidence de la réaction de décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène, produisant des radicaux OH très réactifs, donne à nouveau à la réaction de "moyenne" température son caractère ramifié.

Dans le but de valider ces conclusions, nous avons envisagé l'étude de l'influence de l'hydrogène sur le développement de la réaction d'oxydation du méthane qui fait l'objet du prochain chapitre.

Troisième partie

SENSIBILISATION ET INTERACTIONS DE CHAINES REACTIONNELLES DANS LA COMBUSTION DU METHANE EN PRESENCE D'HYDROGENE

I. INTRODUCTION ET ETUDES PRELIMINAIRES

L'étude de l'influence de l'hydrogène sur le développement des chaînes réactionnelles de l'oxydation du méthane a été envisagée pour plusieurs raisons :

- D'une part la réaction du méthane avec un atome d'hydrogène permet une génération supplémentaire de radicaux CH_3 ;
- D'autre part la possibilité de production de radicaux HO_2 à partir de la réaction hydrogène-oxygène accroît la présence de peroxyde d'hydrogène au sein du milieu réactionnel.

L'influence de l'hydrogène est apparue observable à partir d'un seuil de concentration tel que R = 0, 05 (rapport des deux constituants hydrogène et méthane, la stoechiométrie du méthane par rapport à l'air étant toujours égale à 1, 5). En fonction des observations expérimentales qui seront décrites ultérieurement, nous avons été conduite à distinguer deux séries de mélanges selon la concentration en hydrogène :

- Les mélanges faiblement concentrés en hydrogène (tels que $0, 05 \leqslant R \leqslant 0, 15$).
- Les mélanges fortement concentrés en hydrogène (tels que $0, 25 \leqslant R \leqslant 0, 75$).

II. ETUDE DES MELANGES FAIBLEMENT CONCENTRES EN HYDROGENE

1. Observations expérimentales

Les observations expérimentales sont analogues à celles qui avaient été effectuées lors de l'étude du mélange méthane-air 1, 5 stoechiométrique.

En fonction de l'addition de faibles quantités d'hydrogène, les limites d'explosion du mélange méthane-air 1, 5 stoechiométrique subissent un léger abaissement, tout en obéissant aux mêmes lois de variation qu'en l'absence d'hydrogène (Fig. 7)

Si certaines constantes cinétiques déterminées à partir des retards partiels et des vitesses sont maintenues analogues à celles obtenues en l'absence d'hydrogène, on observe cependant une modification des valeurs absolues de ces grandeurs : modification qui a été étudiée en fonction du rôle de l'hydrogène dans ces conditions.

2. Interprétation des résultats expérimentaux

Lorsque la concentration en hydrogène dans le milieu réactionnel est relativement faible, nous avons envisagé que l'étape d'initiation de la réaction d'oxydation de l'hydrogène

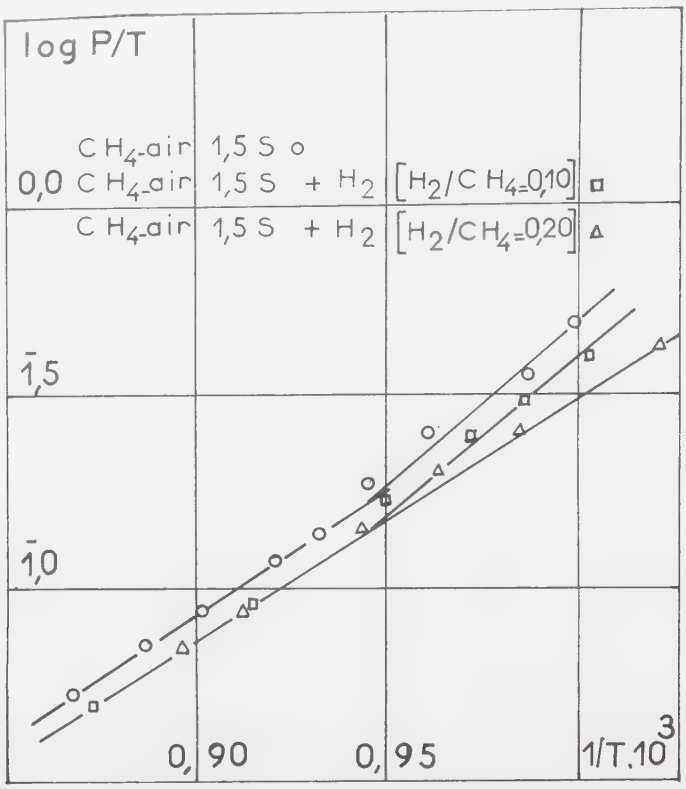


Fig. 7

permet une production d'atomes d'hydrogène dans le milieu réactionnel. La possibilité d'une réaction du méthane avec les atomes d'hydrogène ainsi formés, entraîne une formation supplémentaire de radicaux CH_3, par un processus différent de l'initiation hétérogène de la réaction d'oxydation du méthane.

Nous avons donc repris le schéma réactionnel précédemment admis en l'absence d'hydrogène auquel nous avons ajouté les réactions suivantes :

$$\Sigma + 1/2\ H_2 \underset{14'}{\overset{14}{\rightleftarrows}} \Sigma H$$

$$\Sigma H + H_2 \xrightarrow{15} \Sigma + H_2 + H$$

} réaction de génération hétérogène (31) des atomes d'hydrogène

$$CH_4 + H \xrightarrow{16} CH_3 + H_2$$

initiation "secondaire" (sensibilisation)

Σ représentant un site de la paroi du réacteur.

Cependant l'étude des processus intervenant au cours de la seconde période de la réaction a fait apparaître qu'il était impossible d'interpréter les résultats expérimentaux en

fonction de ce seul mécanisme réactionnel. C'est pourquoi, il semble nécessaire de considérer une interaction des chaînes réactionnelles de la combustion du méthane et de celle de l'hydrogène ; ceci dans toutes les conditions de concentration en hydrogène qui ont été envisagées au cours de notre étude.

Nous avons par suite fait intervenir dans le schéma réactionnel les réactions constituant l'oxydation en chaîne linéaire de l'hydrogène :

$$H + O_2 + M \xrightarrow{17} HO_2 + M$$

$$H_2 + OH \xrightarrow{2'} H_2O + H$$

$$H_2 + HO_2 \xrightarrow{6'} H_2O_2 + H$$

Nous avons tenté d'interpréter les résultats expérimentaux relatifs à la période d'induction τ', à la vitesse W_2 et à la période $\Delta\tau$.

A. Période d'induction τ'

L'influence de l'hydrogène sur la période d'induction τ' ne semble pas avoir lieu selon un processus unique en fonction de la température lorsqu'on passe du mélange méthane-air 1, 5 stoechiométrique au mélange hydrogène-méthane-air 1, 5 stoechiométrique tel que R = 0, 05. Par contre, l'influence de l'hydrogène semble se faire d'une manière très continue pour les différents mélanges contenant de l'hydrogène (R = 0, 05 - 0, 10 - 0, 15 et 0, 20) comme en témoignent les courbes de variation logarithmique de τ' en fonction de l'inverse de la température absolue à pression de méthane constante (Fig. 8).

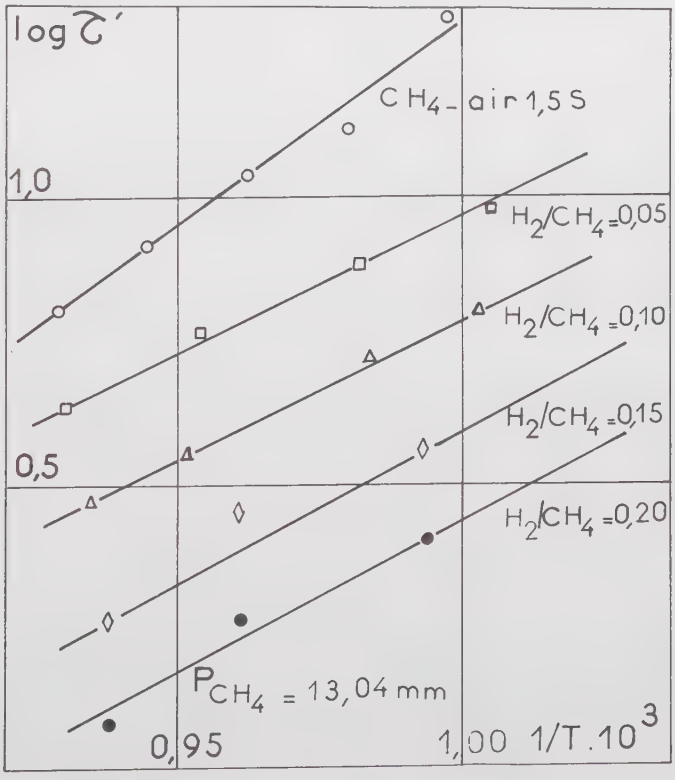


Fig. 8

Cependant, nous n'avons pu mettre jusqu'à présent en évidence dans l'expression de τ' un ordre de variation par rapport à l'hydrogène en accord avec le rôle que nous attribuons à l'hydrogène, selon le mécanisme précédent, sur le développement de la réaction méthane-oxygène dans ces conditions.

Il est possible, que la génération accrue de radicaux CH_3, grâce à la réaction d'initiation de la combustion de l'hydrogène, permette une accumulation rapide de formaldéhyde et exclue la possibilité d'admettre un état stationnaire pendant la période d'induction τ'. Dans cette hypothèse, il apparaît impossible de comparer les périodes d'induction des mélanges méthane-air 1, 5 stoechiométriques en l'absence et en présence d'hydrogène. Par contre, il semblerait qu'une étude puisse être envisagée en vue de comparer les périodes d'induction de différents mélanges contenant de l'hydrogène.

B. Vitesse W_2 et période $\Delta\tau$

En fonction du schéma réactionnel proposé, tenant compte de l'interaction des chaînes réactionnelles des deux mécanismes d'oxydation en présence, nous avons exprimé la variation en fonction du temps de la concentration en radicaux HO_2 :

$$\frac{d(HO_2)}{dt} = \frac{2k_1(O_2)}{k_{10}}\left[k_0(CH_4) + k_{15}(\Sigma H)(H_2)\right] + (HO_2)\left[\frac{2k_1k_6(O_2)(CH_4)}{k_{10}} - k_6(CH_4) + \frac{2k_1k_{6'}(O_2)(H_2)}{k_{10}} - k_{6'}(H_2) - k_7(CH_2O) - k_{12}\right] - k_{13}(HO_2)^2 \qquad (C.V)$$

expression établie en supposant que la réaction 17 est négligeable devant les réactions 5 et 16.

Lorsque l'état stationnaire est atteint nous considérons que le terme n_0 de la réaction (C.V) est prédominant devant φ en ce qui concerne la génération des centres actifs ce qui permet d'exprimer HO_2 :

$$(HO_2) = \sqrt{\frac{n_0}{\varphi_d^2}} = \sqrt{\frac{k_1k_0(CH_4)(O_2)}{k_{10}k_{13}} + \frac{k_1k_{15}(\Sigma H)(H_2)(O_2)}{k_{10}k_{13}}} \qquad (C.VI)$$

Il s'ensuit que la vitesse W_2 que l'on identifie à la vitesse d'accumulation du peroxyde d'hydrogène peut s'exprimer par la relation suivante :

$$W_2 = k_{13}(HO_2)^2 = k_{13}\left[\frac{k_1k_0}{k_{10}k_{13}}(CH_4)(O_2) + \frac{k_1k_{15}}{k_{10}k_{13}}(\Sigma H)(H_2)(O_2)\right] \qquad (C.VII)$$

Si l'on admet que l'expression de (ΣH) peut avoir une valeur constante, il apparaît que le terme $[k_1k_{15}/k_{10}k_{13}](\Sigma H)(H_2)(O_2)$ dû à la présence de l'hydrogène a le même ordre et sensiblement la même énergie d'activation que le terme fondamental $[k_1k_0/k_{10}k_{13}](CH_4)(O_2)$,

propre à la réaction méthane-oxygène [E_{15} a une valeur d'environ 48 kcal/mole (31) et nous avons déterminé précédemment une valeur de 40 kcal/mole pour E_0].

On peut ainsi comprendre pourquoi, malgré l'intervention d'un terme notable dû à la présence de l'hydrogène dans l'expression de la vitesse W_2, l'ordre et l'énergie d'activation déterminés pour cette vitesse ne sont pas modifiés par la présence de l'additif.

Nous avons identifié $\Delta\tau$, comme précédemment, au rapport de la concentration stationnaire en peroxyde d'hydrogène à la vitesse d'accumulation de ce composé pendant cette période :

$$\Delta\tau = \frac{(H_2O_2)_s}{W_2} = \frac{1}{\text{vit. consom. } H_2O_2} \qquad \text{(C. VIII)}$$

En fonction de l'expression simplifiée de $\Delta\tau$, il apparaît que l'observation d'un abaissement de l'énergie d'activation globale relative à $\Delta\tau$ en présence d'hydrogène doive être liée à l'incidence d'un terme supplémentaire dû à la présence de l'additif, dans l'expression de la vitesse de consommation du peroxyde d'hydrogène.

Il semble possible d'envisager une réaction 9'' de consommation du peroxyde d'hydrogène par réaction avec les atomes d'hydrogène en fonction de la présence de ces atomes dans le milieu réactionnel et de l'énergie d'activation très faible de la réaction 9'' (32) ; il s'ensuit que :

$$\Delta\tau = \frac{1}{k_{9'}\,(HO_2) + k_{9''}\,(H)} \qquad \text{(C. IX)}$$

soit :

$$\Delta\tau = \frac{1}{k_{9'}\sqrt{\frac{k_1 k_0}{k_{10} k_{13}}(CH_4)(O_2) + \frac{k_1 k_{15}}{k_{10} k_{13}}(\Sigma H)(H_2)(O_2)} + k_{9''}\frac{k_{6'}(H_2)}{k_{16}(CH_4)}\sqrt{\frac{k_1 k_0}{k_{10} k_{13}}(CH_4)(O_2)}} \qquad \text{(C. X)}$$

Le second terme de l'expression du dénominateur de la relation (C. IX) ayant une valeur d'énergie d'activation globale d'environ 45 kcal, il apparaît que, dans ces conditions de faible concentration en hydrogène, la valeur d'environ 60 kcal déterminée à partir de $\Delta\tau$ fait apparaître la contribution de ce terme à l'expression fondamentale de $\Delta\tau$ que nous avons mise en évidence en l'absence d'hydrogène et qui conduit à une énergie d'activation globale d'environ 80 kcal.

III. ETUDE DES MELANGES FORTEMENT CONCENTRES EN HYDROGENE

1. Description des résultats expérimentaux

Pour les mélanges tels que $R \geqslant 0,15$ les constantes cinétiques relatives à $\Delta\tau$ se trouvent continuement modifiées (Fig. 9 et 10) et les limites d'explosion n'obéissent plus aux mêmes lois que celles du mélange méthane-air 1,5 stoechiométrique (Fig. 11).

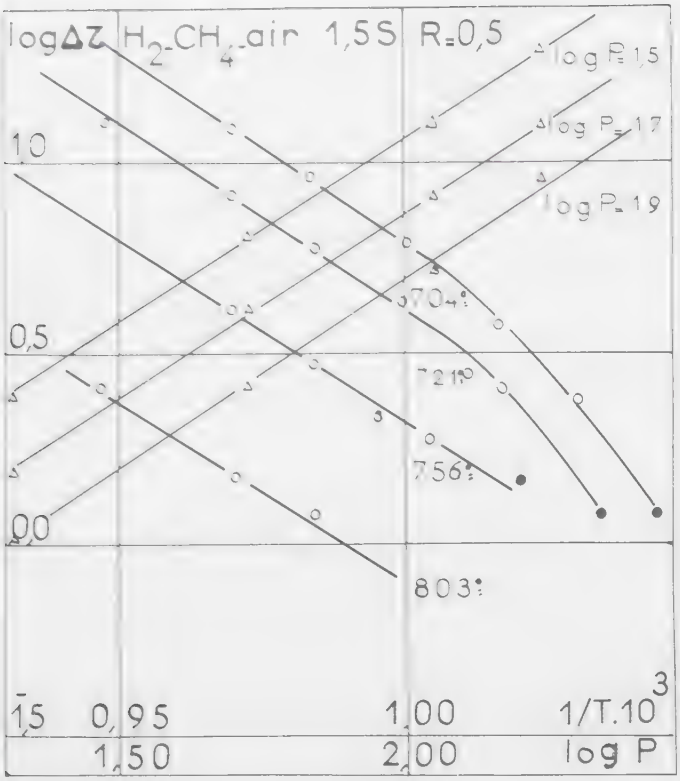

log Δz H2-CH4-air 1,5S R=0,5
log P=1,5
log P=1,7
log P=1,9
704°
721°
756°
803°
1,0
0,5
0,0
-1,5
0,95
1,00
1/T.10^3
1,50
2,00
log P

Fig. 9

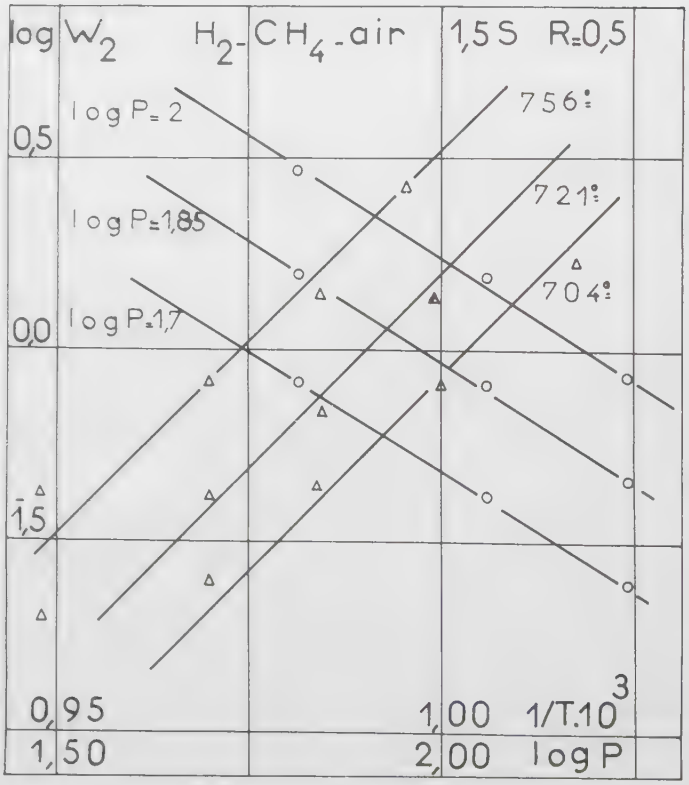

log W2 H2-CH4-air 1,5S R=0,5
log P=2
log P=1,85
log P=1,7
756°
721°
704°
0,5
0,0
-1,5
0,95
1,00
1/T.10^3
1,50
2,00
log P

Fig. 10

La période d'induction τ' est totalement supprimée pour le mélange tel que [illegible] à moyenne température, puis dans tout le domaine de température pour les mélanges [illegible] $R = 0,50$ et $R = 0,75$.

2. Interprétation des résultats expérimentaux

La disparition de la période d'induction τ' peut s'expliquer par la possibilité d'atteindre l'état stationnaire de concentration en formaldéhyde de plus en plus rapidement en fonction de la concentration accrue en hydrogène.

Les constantes cinétiques déterminées à partir de W_2 sont analogues à celles obtenues en l'absence d'hydrogène et en présence de faibles quantités de ce composé. Ce fait semble logique si l'on considère qu'une contribution plus importante du terme $d\hat{u}$ à la présence de l'hydrogène dans l'expression (C. VII) n'entraîne aucune modification sensible de l'ordre et de l'énergie d'activation globale relatifs à W_2.

L'énergie d'activation globale déterminée à partir de $\Delta\tau$ dans ces conditions a une valeur d'environ 45 kcal ce qui nous conduit a envisager un rôle prépondérant du terme $d\hat{u}$ à la présence de l'hydrogène dans l'expression (C. IX). Il apparaît donc, qu'en fonction d'une élévation de la concentration en hydrogène, l'on doit considérer que la réaction 9'' devient prépondérante devant la réaction 9', en ce qui concerne la consommation du peroxyde d'hydrogène.

IV. LIMITES D'EXPLOSION

L'étude du mélange méthane-air 1, 5 stoechiométrique a permis de mettre en évidence que la limite d'explosion à haute température est due à une ramification primaire grâce à la réaction 6 des radicaux HO_2 avec le méthane. A moyenne température, la faible réactivité des radicaux HO_2 atténue l'importance de la réaction 6. L'intervention d'une réaction 13 de rupture du second ordre des radicaux HO_2 permet d'accumuler le peroxyde d'hydrogène dont la décomposition homogène permet une ramification secondaire.

Pour de faibles additions d'hydrogène ($R = 0,05$ et $R = 0,10$) le léger abaissement des limites d'explosion observé peut être interprété en fonction d'une augmentation de la concentration des radicaux HO_2 qui permet aux réactions 6 (à haute température) et 13 (à moyenne température) d'intervenir avec une plus grande probabilité.

En fonction d'une élévation de la concentration en hydrogène l'observation d'une loi unique (Fig. 7) de variation logarithmique de la pression limite en fonction de l'inverse de la température absolue peut être interprétée par la possibilité d'extension du processus explosif de haute température au domaine de moyenne température : l'augmentation de l'addition d'hydrogène, permet un accroissement de la concentration en radicaux HO_2, qui conduit à envisager l'existence de la réaction 6 des radicaux HO_2 avec le méthane dans un domaine s'étendant vers les basses températures.

L'étude du phénomène explosif pour les mélanges tels que $R = 0,25 - 0,50$ et $0,75$ permet d'observer progressivement une loi correspondant à un abaissement plus sensible de la pression limite d'explosion relativement au dernier cas étudié (Fig. 11). Cet abaissement pourrait être lié à la possibilité d'une ramification supplémentaire due à la réaction hydrogène-

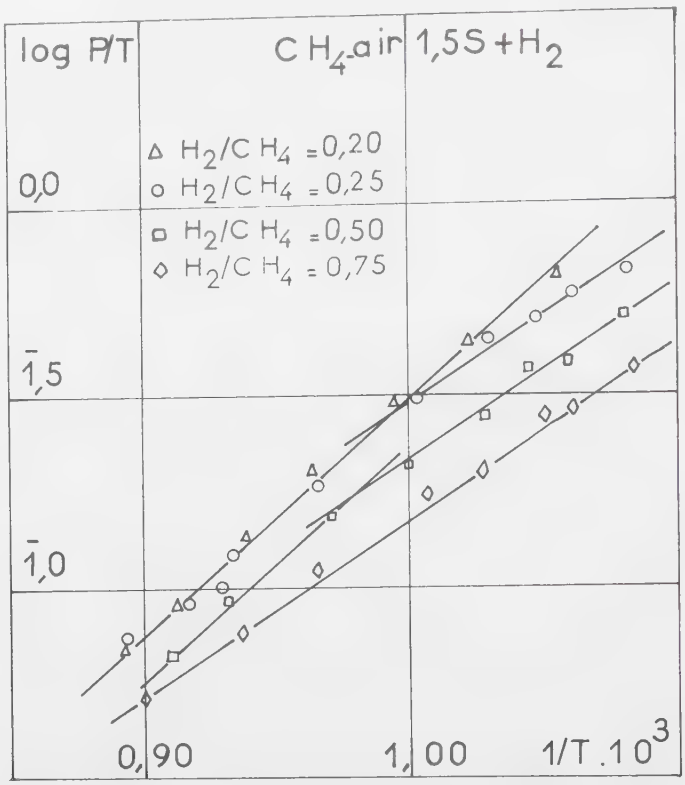


Fig. 11

oxygène. En effet, à partir d'un certain seuil de concentration en hydrogène (R = 0, 25) la réaction de décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène, formé à partir de la réaction d'oxydation de l'hydrogène, conduit à une ramification supplémentaire. Si l'on admet, en fonction d'une étude antérieure (23), que la possibilité de ramification de la réaction hydrogène-oxygène est liée à l'atteinte d'une concentration critique en peroxyde d'hydrogène, on conçoit aisément que cette concentration critique pourra être atteinte à des pressions plus basses (c'est-à-dire pour des températures plus élevées) en fonction d'une augmentation de la concentration en hydrogène. Ceci permet d'expliquer, que la nouvelle loi relative au processus explosif, s'étende vers les hautes températures en fonction de l'augmentation de la concentration en additif, jusqu'à couvrir tout le domaine d'étude pour le mélange tel que R = 0, 75.

Malgré l'impossibilité d'effectuer une exploitation quantitative en fonction de cette interprétation il faut remarquer que celle-ci met en évidence l'influence de plus en plus importante de l'hydrogène lorsque la concentration de l'additif s'accroît et invoque, selon les concentrations étudiées, des étapes élémentaires de la réaction hydrogène-oxygène, en accord avec celles qui ont été admises lors l'étude de la réaction lente.

V. CONCLUSION

L'ensemble de l'étude effectuée sur les mélanges hydrogène-méthane-air fait apparaître que :

- La durée de la période d'induction τ' de la réaction méthane-oxygène est diminuée en présence d'hydrogène. Il semble que dès les faibles concentrations en hydrogène il ne soit plus possible d'admettre un état stationnaire en radicaux durant cette période. Celle-ci est totalement supprimée à partir du mélange tel que R = 0, 25.

- La seconde période $\Delta\tau$ de la réaction d'oxydation du méthane est également modifiée quelles que soient les concentrations en hydrogène envisagées dans notre étude. Il est possible de mettre en évidence un terme dû à l'interaction des chaînes réactionnelles des réactions d'oxydation du méthane et de l'hydrogène dans la formulation cinétique du retard $\Delta\tau$ et de la vitesse W_2.

- L'interpréation des différentes limites d'explosion observées est en accord avec les processus réactionnels admis en réaction lente.

Cette étude, malgré certaines difficultés de vérification quantitative, semble valider les conclusions établies en ce qui concerne la cinétique de combustion lente et explosive du méthane que nous avions étudiée précédemment sur un mélange méthane-air 1, 5 stoechiométrique.

DISCUSSION GENERALE

Au cours de l'introduction de notre étude, nous avons évoqué un certain nombre de problèmes particuliers à la réaction d'oxydation en phase gazeuse du méthane. Nous pensons que l'ensemble de nos recherches a permis de résoudre la plupart d'entre eux et de faire progresser la connaissance des réactions de combustion lente et explosive du méthane.

I. STATIONNARITE DE LA REACTION

De nombreux auteurs ont observé une constance prolongée de la "vitesse" de la réaction jusqu'à un degré de consommation important des réactifs initiaux. Nous avons observé nous-mêmes ce phénomène et nous avons tenté de l'interpréter en fonction de l'existence d'une réaction en chaîne pseudo-linéaire pendant la seconde partie $\Delta\tau$ de la réaction, résultant de la prépondérance du terme φ_d de rupture à la paroi des porteurs de chaînes devant le terme φ_p de propagation des chaînes, dans l'expression générale de variation de concentration des centres actifs :

$$\frac{dCA}{dt} = n_0 + (\varphi_p - \varphi_d)\,(CA)$$

Cependant, les résultats expérimentaux n'ont pu être exploités en fonction d'une telle interprétation, quelles que soient les hypothèses relatives aux réactions de consommation du peroxyde d'hydrogène. C'est pourquoi, nous avons envisagé l'hypothèse de l'existence d'une réaction de rupture du second ordre : nous admettons que les radicaux HO_2, formés à partir de l'oxydation du formaldéhyde, ont une réactivité suffisamment faible pour pouvoir s'accumuler au sein du milieu réactionnel et réagir deux à deux :

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

Cette réaction conduit à l'accumulation de peroxyde d'hydrogène et fait apparaître le lien existant entre la disparition du formaldéhyde, dont procède la formation des radicaux HO_2, l'apparition du peroxyde d'hydrogène et la constance de la vitesse de la réaction.

Selon notre interprétation, l'évolution de la concentration des centres actifs obéit à la relation suivante :

$$\frac{dCA}{dt} = n_0 + (\varphi_p - \varphi_d)\,(CA) - \varphi_d 2\,(CA)^2$$

Cette relation n'est exploitable quantitativement qu'en faisant une simplification. Selon l'hypothèse relative au terme prédominant en ce qui concerne la génération des centres actifs (n_0 ou φ) on obtient l'une des deux relations suivantes pour la concentration stationnaire des centres actifs :

$$(CA) = \sqrt{\frac{n_0}{\varphi_d{}^2}}$$

ou :

$$(CA) = \frac{\varphi_p - \varphi_d}{\varphi_d{}^2}$$

En fait, quelles que soient les conditions expérimentales de notre étude : température, pression, absence ou présence d'hydrogène en quantité variable, nous avons toujours été conduite à admettre que le terme n_0 est prédominant devant φ en ce qui concerne la génération des centres actifs pour interpréter les résultats expérimentaux. Ceci est concevable en admettant que la réactivité des radicaux HO_2 est très faible.

Il est à remarquer que si l'on considère que la variation de pression observée est la résultante entre la consommation des réactifs initiaux et l'accumulation des produits finals, les vitesses W_1 et W_2 déterminées à partir des enregistrements de pression et que nous avons liées à un seul phénomène (accumulation de CH_2O pour W_1 et accumulation du peroxyde d'hydrogène pour W_2) devraient être considérées comme les sommes des termes de consommation des réactifs initiaux et d'accumulation des produits finals pendant chacune des périodes τ' et $\Delta\tau$. Cependant, une formulation aussi complexe pour les vitesses W_1 et W_2 ne permettrait aucune exploitation quantitative des résultats expérimentaux. C'est pourquoi nous avons tenté de n'exprimer qu'un terme de consommation de réactif ou d'accumulation de produit final pour chacune des vitesses W_1 et W_2 dans l'hypothèse de la prédominance éventuelle de l'un de ces termes devant l'ensemble des autres, en ce qui concerne l'évolution cinétique de la réaction. La possibilité de justifier les résultats expérimentaux dans ces conditions semble valider notre approximation.

Nous nous sommes proposé de justifier également l'approximation, a priori assez importante, que nous avons effectuée en considérant dans l'ensemble de notre étude, et même parfois à des instants très éloignés du début de la réaction, les pressions partielles initiales des réactifs.

Lors de l'interprétation des résultats expérimentaux concernant la vitesse W_2, identifiée à la vitesse d'accumulation du peroxyde d'hydrogène pendant $\Delta\tau$, nous avons été conduite à exprimer cette vitesse en fonction des pressions partielles des réactifs initiaux. Or, s'il est vrai qu'il existe un état stationnaire en centres actifs pendant $\Delta\tau$, cet état stationnaire est modifié d'une manière continue en fonction de la consommation des réactifs initiaux et une étude rigoureuse devrait considérer les pressions partielles instantanées des divers réactifs. Cependant, notre approximation semble logique car le fait d'avoir considéré les pressions partielles initiales des réactifs revient à considérer, à un facteur constant près, un état stationnaire moyen entre ceux qui existent au début et à la fin de la réaction. Ceux-ci en effet, sont différents en valeur absolue mais leur formulation cinétique demeure identique.

Le point de vue que nous venons d'exposer est également valable pour l'interprétation des résultats expérimentaux que nous avons proposée pour la vitesse W_1 pendant la période τ', celle-ci étant identifiée à la vitesse d'accumulation du formaldéhyde et exprimée également en fonction des pressions partielles initiales.

Il apparaît donc que malgré les nombreuses approximations sous-entendues dans notre interprétation, le principe de notre étude, reliant les relations cinétiques théoriques aux divers paramètres connus de la réaction, semble justifié.

II. CARACTERE PARTICULIER DU PHENOMENE EXPLOSIF

La flamme normale du méthane apparaît comme un phénomène différé.

A "moyenne" température, le processus explosif conduisant à la flamme normale est lié à une ramification secondaire de la réaction méthane-oxygène, due à la décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène. Il a été montré, que pendant une première partie de la réaction, le formaldéhyde s'accumule jusqu'à l'atteinte d'un état stationnaire sans qu'il y ait une consommation notable de ce composé. Or, seules les réactions de consommation du formaldéhyde permettent la formation de radicaux HO_2 qui sont à l'origine de la production du peroxyde d'hydrogène.

Les phénomènes explosifs responsables de la flamme à long retard et de la flamme normale apparaissent tous deux comme des phénomènes de "fin de réaction" dans le cas de la réaction méthane-oxygène à moyenne température bien que les processus soient différents : flamme de l'oxyde de carbone lorsque le méthane, jouant le rôle d'inhibiteur est "consommé", dans le cas de la flamme à long retard, flamme due à la décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène qui constitue une ramification secondaire dans le cas de la flamme normale. Ceci expliquerait que, sans qu'il y ait réellement discontinuité entre la variation logarithmique des retards des flammes à longs retards et les périodes d'induction des flammes normales, dans le cas de la réaction méthane-oxygène, il y ait cependant une modification de la pente de la droite représentative des deux variations.

A "haute" température, la réaction de rupture du second ordre n'intervient plus de manière notable, la réactivité des radicaux HO_2 étant suffisante, dans ces conditions de température, pour réagir avec le méthane ou le formaldéhyde ; l'expression de la variation de concentration des radicaux HO_2 est représentative du processus évolutif d'une réaction en chaîne ramifiée classique :

$$\frac{dHO_2}{dt} = n_0 + (\varphi_p - \varphi_d)\,(HO_2)$$

Dans ce cas, le processus explosif conduisant à la flamme normale semble lié à la ramification directe par le formaldéhyde et non plus à la ramification secondaire par le peroxyde d'hydrogène.

Cependant, dans ces conditions de température la variation logarithmique entre les retards des flammes à longs retards et les périodes d'induction des flammes normales ne présente toujours aucune discontinuité. Ceci peut s'expliquer en tenant compte du fait qu'à haute température la durée de la seconde période $\Delta\tau$ (qui ne correspond plus au temps d'accumulation du peroxyde d'hydrogène mais à la période d'évolution de la réaction en chaîne ramifiée) devient peu importante devant celle de la période d'induction τ'. En effet, si l'on admet que la période d'induction τ' est sensiblement identifiable au retard global τ de la flamme normale qui, selon nos conceptions, peut avoir lieu à la fin de τ', (dès que la ramification par le formaldéhyde intervient) celle-ci semble apparaître à la fin de la réaction. Il est

à remarquer qu'il existe un domaine réactionnel de température ($800° \leqslant \theta \leqslant 900°$ C) pour lequel la période $\Delta\tau$, faible devant τ', n'est certainement pas négligeable. Dans ce domaine cependant, la discontinuité lors du possage des flammes à longs retards aux flammes normales demeure trop faible pour être observable expérimentalement.

Cette conception des phénomènes intervenant lors de la combustion du méthane semble pouvoir expliquer la distinction qui existe entre le méthane et l'ensemble des autres hydrocarbures en ce qui concerne les observations de variation des retards au voisinage de la limite d'explosion.

En effet, il a été montré, dans le cas de la plupart des autres hydrocarbures, que le phénomène explosif conduisant à la flamme normale est lié à une ramification dégénérée par l'aldéhyde intermédiaire ce qui permet d'expliquer la discontinuité observée pour ces hydrocarbures lors du passage des flammes à longs retards aux flammes normales, les processus réactionnels responsables de chacune de ces flammes n'intervenant pas au même moment de la réaction.

Lors de la combustion du méthane, l'explosion normale est liée, au moins dans certaines conditions de température, à la ramification secondaire par le peroxyde d'hydrogène ; ceci, en accord avec l'observation du caractère différé de la flamme normale, analogue à celui de la flamme à long retard.

En effet, au cours de la combustion du méthane, la ramification par le formaldéhyde ne peut devenir effective que si les conditions de température sont suffisamment élevées pour permettre aux radicaux HO_2 de réagir avec le méthane. Les aldéhydes intermédiaires de la combustion des autres hydrocarbures, présentant une stabilité moindre, permettent aux réactions de ramification de s'effectuer dans des conditions de température plus basses. Notons cependant, que la faible réactivité des radicaux HO_2 dans ces conditions, entraîne la nécessité d'une production de radicaux plus actifs (OH en particulier) à partir des aldéhydes pour que la ramification des chaînes soit effective.

III. PROCESSUS D'INITIATION DE LA REACTION D'OXYDATION DU FORMALDEHYDE

Au cours de notre étude nous avons envisagé une initiation homogène pour la réaction d'oxydation du formaldéhyde :

$$CH_2O + O_2 \xrightarrow{4} CHO + HO_2$$

et nous avons admis implicitement que cette réaction devient la plus importante, en ce qui concerne la consommation du formaldéhyde, durant la seconde partie $\Delta\tau$ de la réaction (identification du terme $k_4 (CH_2O)(O_2)$ à $k_1 (CH_3)(O_2)$ dans l'expression qui conduit à la relation (B.I).

Lors de l'interprétation proposée pour les résultats expérimentaux relatifs à la période d'induction τ', nous avons admis que, lorsque l'état stationnaire en formaldéhyde est atteint, l'expression de la concentration stationnaire de ce composé est de la forme suivante :

$$(CH_2O)_s = \frac{k_1 (CH_3)(O_2)}{k_3 (OH)}$$

Or, cet état stationnaire n'étant atteint qu'à la fin de la période d'induction τ', il apparaît difficile de considérer tantôt la réaction 3 et tantôt la réaction 4 comme prépondérante en ce qui concerne la consommation du formaldéhyde, ceci simultanément.

C'est pourquoi, nous pensons qu'il est possible d'envisager une réaction d'initiation hétérogène pour l'oxydation du formaldéhyde, ainsi que nous l'avons admis pour la réaction d'oxydation du méthane, et qui peut être schématisée ainsi :

$$CH_2O \xrightarrow{4} CHO$$

Cette hypothèse entraîne la disparition du terme de vitesse de la réaction d'oxydation du formaldéhyde dans l'expression de la variation de concentration en radicaux HO_2 au cours du temps :

$$\frac{dHO_2}{dt} = k_5 (CHO)(O_2) - k_6 (CH_4)(HO_2) - k_7 (CH_2O)(HO_2) - k_{12}(HO_2) - k_{13}(HO_2)^2$$

Il s'ensuit que cette expression peut être formulée en fonction des réactifs initiaux en conservant l'expression de la concentration stationnaire en formaldéhyde établie au cours de l'interprétation des résultats expérimentaux relatifs à la période d'induction τ'.

Dans ces conditions les termes faisant intervenir la concentration en radicaux CH_3 dans l'expression de la variation de concentration en radicaux HO_2 en fonction du temps sont minorés mais leur formulation demeure identique et l'interprétation proposée précédemment peut être conservée.

Le développement de l'expression générale dans les conditions de moyenne pression, puis de haute pression, conduit aux deux relations suivantes :

$$\frac{dHO_2}{dt} = \frac{k_1 k_0}{k_{10}} (CH_4)(O_2) + \left[\frac{k_1 k_6}{k_{10}} (CH_4)(O_2) - k_6 (CH_4) - k_7 (CH_2O) - k_{12} \right] (HO_2) - k_{13} (HO_2)^2 \qquad \text{(B'I)}$$

$$\frac{dHO_2}{dt} = \frac{k_1 k_0}{k_{10}} (CH_4)(O_2) +$$

$$\left[\frac{k_1 k_6}{k_{10}} (CH_4)(O_2) - k_6 (CH_4) - k_7 (CH_2O) - k_{12} + \frac{2 k_1 k_9 k_{13}}{k_{9'} k_{10}} (M)(O_2) \right] (HO_2) - k_{13} (HO_2)^2 \qquad \text{(B' VIII)}$$

CONCLUSION

L'étude de la réaction d'oxydation du méthane a été effectuée selon la méthode statique.

Les résultats obtenus nous ont conduits aux conclusions suivantes :

L'étude de la réaction lente d'oxydation du méthane fait apparaître, dans certaines conditions, ("moyenne" température et relativement basse pression) une stationnarité de la vitesse de réaction au cours de la seconde partie $\Delta\tau$. Cette stationnarité ne peut être interprétée en fonction d'une réaction en chaîne pseudo-linéaire ayant atteint son état stationnaire (mécanisme d'une réaction en chaîne ramifiée dans lequel on suppose que le facteur de rupture à la paroi φ_d est prédominant devant le facteur de propagation φ_p).

C'est pourquoi, l'interprétation que nous avons proposée considère une réaction en chaîne ramifiée avec incidence d'un processus de rupture du second ordre des radicaux HO_2 à "moyenne" température ce qui atténue l'accélération associée à la réaction en chaîne ramifiée et permet d'expliquer la constance de la vitesse observée aux moyennes et basses pressions et de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus dans ces conditions. A "haute" température, l'augmentation de réactivité des radicaux HO_2 conduit à envisager les réactions de ces radicaux avec le méthane et le formaldéhyde comme importantes devant la réaction de rupture du second ordre ce qui permet d'expliquer le caractère de réaction en chaîne ramifiée classique observé dans ces conditions.

Au voisinage de la limite d'explosion, l'incidence de la réaction de décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène, produisant des radicaux OH très réactifs, donne à nouveau à la réaction de "moyenne" température son caractère ramifié.

L'étude de l'influence de l'hydrogène sur la réaction d'oxydation du méthane a conduit aux conclusions suivantes :

- La durée de la période d'induction τ' est diminuée en présence d'hydrogène. Il semble que, dès les faibles concentrations en hydrogène, il ne soit plus possible d'admettre un état stationnaire en radicaux durant cette période.

- La seconde partie $\Delta\tau$ de la réaction d'oxydation du méthane est également modifiée quelles que soient les concentrations en hydrogène envisagées dans notre étude. Il a été possible de mettre en évidence un terme dû à l'interaction des chaînes réactionnelles des réactions d'oxydation du méthane et de l'hydrogène dans la formulation cinétique du retard $\Delta\tau$ et de la vitesse W_2.

- L'interprétation des différentes limites d'explosion observées est en accord avec les processus réactionnels admis en réaction lente : le processus explosif de haute température de la réaction méthane-oxygène est conservé en présence d'hydrogène. A moyenne température, selon la concentration en hydrogène, le processus explosif reste lié à une ramification secondaire grâce au peroxyde d'hydrogène formé par la réaction de rupture du second ordre des radicaux HO_2 ou bien (pour des concentrations en hydrogène telles que $R > 0,10$) permet à la

réaction 6 invoquée seulement à haute température en l'absence d'hydrogène d'étendre sa possibilité d'existence vers les plus basses températures. Pour les concentrations les plus importantes en hydrogène (telles que $R \geqslant 0,25$), la limite d'explosion précédemment décrite est à nouveau abaissée en fonction de la possibilité d'une ramification supplémentaire due à la réaction hydrogène-oxygène.

Ce travail nous a permis, à partir d'un même mécanisme réactionnel envisagé pour la réaction méthane-oxygène, d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude du mélange méthane-air 1,5 stoechiométrique et la plupart de ceux relatifs à l'étude de la sensibilisation et des interactions de chaînes réactionnelles dans la combustion du méthane en présence d'hydrogène.

Nous avons pu, en particulier :

- Mettre en évidence le rôle important du peroxyde d'hydrogène dans la réaction d'oxydation du méthane, la ramification des chaînes pouvant avoir lieu, dans certaines conditions, par l'intermédiaire de la décomposition homogène de ce composé.

- Expliquer l'absence de discontinuité entre la variation logarithmique du retard τ des flammes à longs retards et celle des périodes d'induction des flammes normales, par l'analogie entre les processus réactionnels qui conduisent à chacun de ces deux types de flammes, leur donnant toujours un caractère différé.

- Expliquer la possibilité d'observation d'une constance prolongée de la vitesse de réaction dans certaines conditions expérimentales, par l'incidence d'un processus de rupture du second ordre sur le mécanisme d'oxydation en chaîne ramifiée de l'oxydation du méthane.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) SHTERN (W. Ya). Pergamon Press, (1964).
(2) FORT (R.), HINSHELWOOD (C.N.). Proc. Roy. Soc. A. 129, 284, (1930).
(3) NORRISH (R.C.W.). Proc. Roy. Soc. A. 150, 36, (1935).
(4) BONE (W.A.), GARDNER (J.B.). Proc. Roy. Soc. A. 154, 297, (1936).
(5) LEWIS (B.), VON ELBE (G.). Journ. Am. Chem. Soc. 59, 976, (1937).
(6) KARMILOVA (L.V.), ENIKOLOPYAN (N.S.), NALBANDYAN (A.B.). Zhur. Fiz. Khim. S.S.S.R. 34, 5, 990, (1960).
(7) KARMILOVA (L.V.), ENIKOLOPYAN (N.S.), NALBANDYAN (A.B.). Zhur. Fiz. Khim. S.S.S.R. 35, 5, 1046, (1961).
(8) KARMILOVA (L.V.), ENIKOLOPYAN (N.S.), NALBANDYAN (A.B.). Zhur. Fiz. Khim. S.S.S.R. 35, 7, 1435, (1961).
(9) KARMILOVA (L.V.), ENIKOLOPYAN (N.S.), NALBANDYAN (A.B.). Zhur. Fiz. Khim. S.S.S.R. 35, 7, 1458, (1961).
(10) KARMILOVA (L.V.), ENIKOLOPYAN (N.S.), NALBANDYAN (A.B.). Zhur. Fiz. Khim. S.S.S.R. 35, 6, 1176, (1961).
(11) MARKEVICH (A.M.), PECHERSKAYA (Yn.I.). Zhur. Fiz. Khim. S.S.S.R. 37, 7, 697, (1961).
(12) MARI (R.). Thèse, Nancy (1961).
(13) VANPEE (M.). Thèse, Louvain (1956).
(14) HOARE (D.E.), WALSH (A.D.). 5th Symp. on Combustion 467, (1954).
(15) HOARE (D.E.), WALSH (A.D.). 5th Symp. on Combustion 474, (1954).
(16) EGERTON (A.C.), MINKOFF (G.J.), SALOOJA (K.C.). Comb. and Flame 1, 25, (1957).
(17) EGERTON (A.C.), MINKOFF (G.J.), SALOOJA (K.C.). Prc. Roy. Soc. 235, 158, (1956).
(18) BURGOYNE (J.H.), HIRSCH (H.). Proc. Roy. Soc. 227, 73, (1954).
(19) JAMES (H.). Rev. Inst. Fr. Pétrole, 13, 4, 338, (1958).
(20) JAMES (H.). Thèse, Paris (1955).
(21) CONZE (A.T.), GAILLARD-CUSIN (F.), JAMES (H.), LAFFITTE (P.). C.R.Acad. Sci. 259, 3526, (1964).
(22) GAILLARD-CUSIN (F.). Thèse, Paris (1963).
(23) LALO-KOURILSKY (C.). Thèse, Paris (1964).
(24) KARMILOVA (L.V.), ENIKOLOPYAN (N.S.), NALBANDYAN (A.B.). Zhur. Fiz. Khim. S.S.S.R. 31, 851, (1957).
(25) JAMES (H.), LHOTE (F.). Résultats en cours de publication.
LHOTE (F.). D.E.S. Paris (1961).
(26) BONE (W.A.), GARDNER (J.B.). Proc. Roy. Soc. A. 134, 578, (1932).
(27) NORRISH (R.G.W.), FOORD (S.). Proc. Roy. Soc. A. 157, 503, (1936).
(28) VANPEE (M.), GRARD (F.). Fuel 34, 433, (1955).
(29) GAILLARD-CUSIN (F.), JAMES (H.), LAFFITTE (P.). C.R. Acad. Sci. 260, 884, (1965).
(30) CONWAY (D.C.). J. Phys. Chem. 61, 1579, (1957).
(31) KOURILSKY (C.), JAMES (H.). Bull. Soc. Chim. France 563, (1962).
(32) FORST (W.), GUIGUERE (P.A.). J. Phys. Chem. 63, 340, (1958).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 7

PREMIERE PARTIE
Intéractions de chaînes réactionnelles dans la combustion de haute température du méthane : Etude expérimentale et tentative d'interprétation selon le mécanisme classique 13

DEUXIEME PARTIE
Interactions de chaînes réactionnelles dans la combustion de haute température du méthane : Incidence d'un processus de rupture du second ordre sur l'évolution de la réaction lente de combustion du méthane 25

TROISIEME PARTIE
Sensibilisation et interactions de chaînes réactionnelles dans la combustion du méthane en présence d'hydrogène 31

DISCUSSION GENERALE 41

CONCLUSION 47

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Phénomènes de nucléation dans les changements de phase

Vu et approuvé :
Paris, le 17 juin 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE